

# Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäurekatalysatoren

- Untersuchungen zur Wasser- und Sauerstoffdynamik -

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigt

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. (FH) Nadine Dürr geb. Walter  
aus Schweinfurt

Referent: Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel  
Korreferent: Prof. Dr. Christian Hess  
Tag der Einreichung: 01. September 2014  
Tag der mündlichen Prüfung: 20. Oktober 2014

Darmstadt 2014

D 17



---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom **Juli 2010** bis **Oktober 2014** im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der **Technischen Universität Darmstadt** unter der Leitung von **Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel** angefertigt.

Teile der vorliegenden Arbeit sind bereits veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert worden:

### ***Veröffentlichung***

N. Dürr, K. Kantchev, A. Drochner, H. Vogel, TP-Reaktionsstudie zum Einfluss von Wasser auf die Partialoxidation von Methacrolein an HPA-Katalysatoren, *Chem. Ing. Techn.* 2012, 8, 1234 (Tagungsbeitrag).

### ***Vorträge***

N. Dürr, N. Menning, K. Kantchev, W. Rüttinger, A. Drochner, H. Vogel, The role of water in methacrolein oxidation on heteropoly acids, 7th World Congress on Oxidation Catalysis, 2013, 8. – 12. Juni, St. Louis, Missouri, USA.

N. Menning, N. Dürr, W. Rüttinger, A. Drochner, H. Vogel, Comparative study of the partial oxidation of methacrolein and acrolein on Mo/V/W-mixed oxides, 7th World Congress on Oxidation Catalysis, 09.-12.06.2013, Saint Louis, Missouri, USA.

N. Menning, N. Dürr, W. Rüttinger, A. Drochner, H. Vogel, Transient kinetic investigation of the partial oxidation of methacrolein on Mo/V/W-mixed oxides, 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 2013, 13. - 15. März, Weimar, Deutschland.

N. Dürr, N. Menning, T. Petzold, A. Drochner, H. Vogel, Mechanistic studies on the selective oxidation of acrolein on Mo/V/W-mixed oxide catalysts, ProcessNet Jahrestagung, 2012, 23. Oktober, St. Petersburg, Russland.

N. Dürr, K. Kantchev, A. Drochner, H. Vogel, Untersuchungen zum Wassereinfluss auf die heterogen katalysierte Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäuren mittels TP-Reaktion, ProcessNet Jahrestagung, 2012, 11. September, Karlsruhe, Deutschland.

### ***Poster***

N. Menning, N. Dürr, C. Schmitt, A. Drochner, H. Vogel, Comparative activity study of the partial oxidation of methacrolein and acrolein on Mo/V/W-mixed oxides, 47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 12.-14.03.2014, Weimar, Deutschland.

N. Dürr, N. Menning, K. Kantchev, W. Rüttinger, A. Drochner, H. Vogel, The role of water in methacrolein oxidation on heteropoly acids, 7th World Congress on Oxidation Catalysis, 2013, 8. – 12. Juni, St. Louis, Missouri, USA.

---

N. Menning, N. Dürr, W. Rüttinger, A. Drochner, H. Vogel, Comparative study of the partial oxidation of methacrolein and acrolein on Mo/V/W-mixed oxides, 7th World Congress on Oxidation Catalysis, 09.-12.06.2013, Saint Louis, Missouri.

N. Dürr, D. Ohlig, N. Menning, W. Rüttinger, A. Drochner, H. Vogel, Studie zum Einfluss der Wolframdotierung auf den Heteropolysäure-Katalysator für die Methacrolein Oxidation, 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 2013, 13. - 15. März, Weimar, Deutschland.

T. Petzold, A. Drochner, N. Dürr, N. Menning, H. Vogel, Investigation of the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on Mo/V/W mixed oxides by isotopic transient kinetic analysis, 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 2013, 13. - 15. März, Weimar, Deutschland.

N. Dürr, K. Kantchev, A. Drochner, H. Vogel, Untersuchungen zur katalytischen Performance und Stabilität von Heteropolysäuresalzen bei der Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure mittels TP-Reaktion, 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14. - 16. März 2012, Weimar, Deutschland.



---

## Danksagung

---

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel für die Ermöglichung der Promotion, die Betreuung der Arbeit und sein entgegengebrachtes Vertrauen, sowie für die Möglichkeit auf Tagungen Teilergebnisse dieser Arbeit vorstellen zu dürfen.

Prof. Dr. Hess für die Übernahme des Korreferats.

Prof. Dr. Alfons Drochner für die fruchtbaren Diskussionen und Anregungen, sowie für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Der BASF SE für die Kooperation, finanzielle Unterstützung und die Durchführung der RFA-Messungen.

Msc. Björn Kommoß für seine Hilfe und die moralische Unterstützung.

Dem ganzen Team des Büros Nr. 1 für die tollen Gespräche und die gute Zeit. Ihr habt mir die Promotion versüßt.

Msc. Krasimir Kantchev, Msc. Sophia Beißler, Bc. Dominik Ohlig und Dipl.-Ing. Steffie Dziadek für ihre tatkräftige Unterstützung und die unzähligen kleinen Beiträgen zu dieser Arbeit.

Dipl.-Ing. Nadine Menning für die gute Zusammenarbeit und die gemeinsam ausgefochtenen Schlachten an der MIKI, die wir erfolgreich gemeistert haben.

Dem ganzen Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für die gute Zusammenarbeit.

Dem Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. B. Albert für die Anfertigung der XRDs und die Riedfeldverfeinerung.

Dem Fachbereich Materialwissenschaften für die Anfertigung der REM-Aufnahmen.

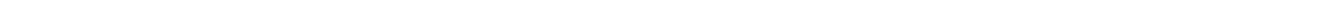
Den Werkstätten der TU Darmstadt für ihre vielfältige und schnelle Hilfe.

Meinen Eltern Hugo und Marliese Walter, meinem Mann Micheal Dürr und meiner Schwester Melanie Unger für den Rückhalt und die bedingungslose Unterstützung und Liebe. Danke, dass ihr mir immer wieder Kraft gebt.



---

Für meine Familie



---

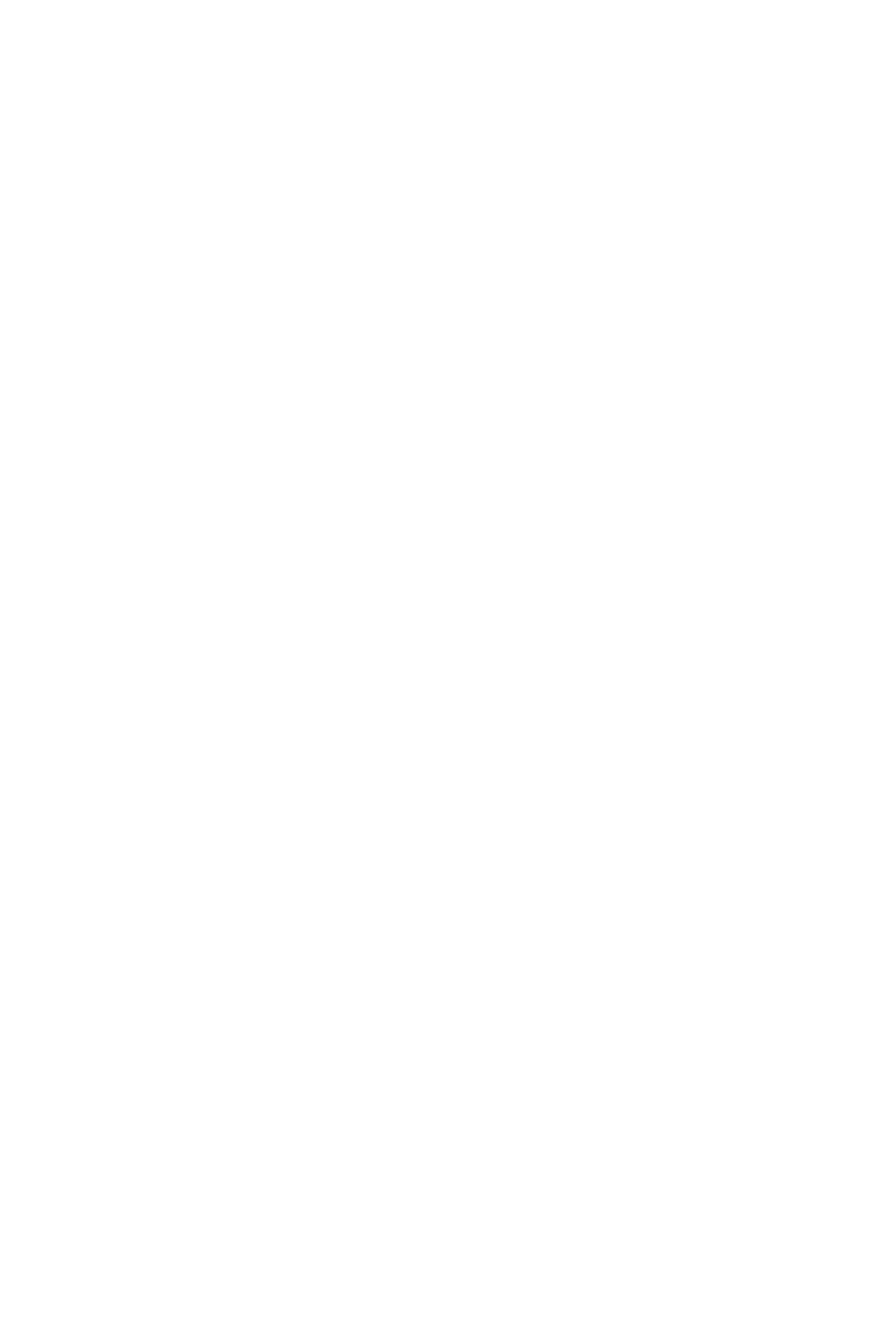
# Inhaltsverzeichnis

---

<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>.....</b>
<b>INHALTSVERZEICHNIS .....</b>	<b>.....</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>.....</b>
<b>1 EINLEITUNG UND MOTIVATION .....</b>	<b>1</b>
<b>2 STAND DER TECHNIK UND DER FORSCHUNG .....</b>	<b>4</b>
2.1 RELEVANTE KOMPONENTEN UND IHRE HERSTELLUNG .....	4
2.1.1 <i>Methacrolein</i> .....	4
2.1.2 <i>Methacrylsäure</i> .....	4
2.1.3 <i>Acrolein</i> .....	6
2.1.4 <i>Acrylsäure</i> .....	7
2.2 HETEROPOLYSÄUREN - ALLGEMEINES .....	7
2.2.1 <i>Keggin-Struktur</i> .....	9
2.2.2 <i>Acidität</i> .....	11
2.2.3 <i>Redoxeigenschaften</i> .....	12
2.2.4 <i>Stabilität</i> .....	13
2.3 HPA-HERSTELLUNGSVERFAHREN .....	14
2.4 HPA-CHARAKTERISIERUNG .....	15
2.5 HPAS IN DER KATALYSE .....	20
2.6 TEILVERSALZUNG MIT CÄSIUM .....	21
2.7 DOTIERUNG DER MOLYBDOPHOSPHORSÄURE .....	25
2.7.1 <i>Vanadiumdotierung</i> .....	25
2.7.2 <i>Wolframdotierung</i> .....	28
2.8 WASSEREINFLUSS AUF DIE HPA-KATALYSE .....	29
2.9 AKTIVE PHASE/AUSBILDUNG DER DEFECTSTRUKTUREN UND DESAKTIVIERUNG .....	33
2.10 MECHANISTISCHE UND KINETISCHE ASPEKTE .....	36
2.10.1 <i>HPA-Katalysemechanismen</i> .....	36
2.10.2 <i>Mo/V/W-Mischoxid-Katalysemechanismen (Acrolein zu Acrylsäure)</i> .....	40
2.10.3 <i>Vergleichende Aspekte der MOX- und HPA-Katalyse von ACR und MAC</i> .....	42
<b>3 STRATEGIE UND VERSUCHSPLANUNG .....</b>	<b>43</b>
3.1 MODELLKATALYSATORERMITTLUNG .....	43
3.2 THERMOGRAVIMETRIE .....	44
3.3 DRIFTS-MESSUNGEN .....	44
3.4 TPREAKTIONS-EXPERIMENTE .....	44
3.5 SSITKA-EXPERIMENTE .....	45
3.6 DESORPTIONSVERSUCHE .....	45
<b>4 EXPERIMENTELLES – KATALYSATORPRÄPARATION UND CHARAKTERISIERUNG .....</b>	<b>46</b>
4.1 KATALYSATORPRÄPARATION .....	46
4.1.1 <i>Kristallisation</i> .....	46
4.1.2 <i>Sprühtrocknung</i> .....	47
4.1.3 <i>Hydrothermalsynthese</i> .....	48
4.1.4 <i>Kalzinierung</i> .....	49
4.2 CHARAKTERISIERUNG .....	51
4.2.1 <i>IR-Spektroskopie/DRIFTS</i> .....	51
4.2.2 <i>Bestimmung der Elementkomposition mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)</i> .....	51
4.2.3 <i>Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse (TG/DTA)</i> .....	52
4.2.4 <i>BET-Oberflächenbestimmungen</i> .....	52
4.2.5 <i>Rasterelektronenmikroskopie (REM)</i> .....	52
4.2.6 <i>Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)</i> .....	53
4.3 UNTERSUCHUNGEN ZUM WASSEREINFLUSS - DURCHFÜHRUNG UND AUSWERTUNG .....	53

4.3.1	TG/DTA-Messungen.....	53
4.3.2	DRIFTS-Messungen.....	55
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLES UND AUSWERTUNG – KINETISCHE UND MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN .....</b>	<b>58</b>
5.1	AUFBAU DER KINETIKAPPARATUR MIT <i>ONLINE</i> -MS-ANALYTIK .....	58
5.2	KALIBRIERUNG UND ALLGEMEINES .....	58
5.3	VERSUCHSDURCHFÜHRUNGEN.....	60
5.3.1	<i>TP</i> Reaktionsexperimente – Standardmethoden und stationäre Messungen .....	60
5.3.2	<i>TP</i> Reaktionsexperimente – Variationen .....	62
5.3.3	Desorptionsversuche .....	62
5.3.4	SSITKA-Experimente.....	63
5.4	AUSWERTUNG.....	64
5.4.1	Reaktionen.....	64
5.4.2	Umsatz, Selektivität und Ausbeute.....	67
5.4.3	Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoff-Bilanz.....	69
5.4.4	Markierungsgrad .....	71
5.4.5	Ausgebaute Sauerstoffmenge .....	72
<b>6</b>	<b>MECHANISTISCHE ÜBERLEGUNGEN – LEITFADEN ZUM ERGEBNISTEIL .....</b>	<b>74</b>
<b>7</b>	<b>ERGEBNISSE – ENTWICKLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER MODELLKATALYSATOREN.....</b>	<b>79</b>
7.1	MODELLKATALYSATORERMITTLUNG.....	79
7.1.1	Kalzinierungsbedingungen .....	80
7.1.2	Variation der Präparationsmethode.....	82
7.1.3	Wolframeinfluss .....	90
7.1.4	Cäsiumvariation.....	97
7.2	DIE MODELLKATALYSATOREN .....	98
7.2.1	Charakterisierung .....	99
7.2.2	Performancetest mittels <i>TP</i> Reaktion und Reproduzierbarkeit der Herstellungsmethode .....	102
7.2.3	Stabilität .....	103
<b>8</b>	<b>ERGEBNISSE - KINETISCHE UND MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN .....</b>	<b>105</b>
8.1	WASSEREINFLUSS AUF DEN FESTKÖRPER - UNTERSUCHUNGEN ZU MORPHOLOGIE, AUSBAU DES KONSTITUTIONELLEN WASSERS UND DEN OBERFLÄCHEN-OH-GRUPPEN.....	105
8.1.1	Wassereinfluss auf die Morphologie des Festkörpers .....	106
8.1.2	TG/DTA–Untersuchungen.....	107
8.1.3	DRIFTS-Messungen .....	111
8.2	KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM WASSEREINFLUSS .....	115
8.2.1	<i>TP</i> Reaktionsexperimente .....	115
8.2.2	Stationäre Untersuchungen.....	131
8.3	UNTERSUCHUNGEN ZUR ESSIGSÄUREBILDUNG .....	132
8.4	DESORPTIONSVERSUCHE .....	135
8.5	MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM SAUERSTOFFAUSTAUSCH UND WASSEREINFLUSS.....	138
8.5.1	$^{18}\text{O}_2$ -SSITKA ohne Wasserzusatz zur Gasphase .....	138
8.5.2	$^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit Wasserzusatz in der Gasphase .....	146
8.5.3	Vergleich und Schlussfolgerungen aus den $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit und ohne Wasserzusatz .....	151
8.5.4	$\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA.....	154
8.5.5	Diskussion und Vergleich der $^{18}\text{O}_2$ - und $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Untersuchungen.....	160
8.6	UNTERSUCHUNGEN MIT ACROLEIN ALS SONDENMOLEKÜL .....	161
8.6.1	<i>TP</i> Reaktionen.....	161
8.6.2	ACR–MAC–Tauschexperiment .....	163
8.6.3	$^{18}\text{O}_2$ -SSITKA ohne Wasserzusatz zur Gasphase .....	165
8.6.4	Vergleich von MAC und ACR als Sondenmolekül .....	169
<b>9</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>170</b>
9.1	ZUSAMMENFASSUNG.....	170
9.2	AUSBLICK .....	174

<b>10</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>176</b>
<b>11</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>I</b>
11.1	STOFFDATEN .....	I
11.2	EINGESetzte CHEMIKALIENMENGEN BEI DER PRÄPARATION .....	I
11.2.1	<i>Kristallisation</i> .....	I
11.2.2	<i>Sprühtrocknung</i> .....	II
11.2.3	<i>Hydrothermalsynthese</i> .....	III
11.3	SÄTTIGEREINSTELLUNGEN, VERWENDETE DAMPFDRUCKKURVEN UND ANTOINE-PARAMETER .....	III
11.4	ANLAGENFLIEßBILDER.....	VI
11.5	VERWENDETE QMS-MATRIZEN UND PARAMETER .....	VII
11.5.1	<i>TP-Experimente</i> .....	VII
11.5.2	<i>SSITKA-Experimente</i> .....	VIII
11.6	ERGÄNZENDE ANGABEN ZU DEN KALZINIERBEDINGUNGEN.....	IX
11.7	ERGÄNZENDE ABBILDUNGEN ZUR MODELLKATALYSATORERMITTLUNG .....	XI
11.8	TG/DTA–MESSDATEN DER WASSERVARIATIONSMESSREIHE .....	XIII
11.9	ERGÄNZENDE DIAGRAMME ZU DEN SSITKA-MESSUNGEN MIT MAC.....	XV
11.9.1	<i><sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA mit MAC ohne Wasserzusatz zur Gasphase</i> .....	XV
11.9.2	<i><sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA mit MAC mit Wasserzusatz zur Gasphase</i> .....	XVII
11.9.3	<i>H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA mit MAC</i> .....	XIX
11.10	ACR-MESSUNGEN .....	XXI
11.10.1	<i>ACR-MAC-ACR-Tauschexperiment</i> .....	XXI
11.10.2	<i><sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA mit ACR ohne Wasserzusatz zur Gasphase</i> .....	XXII





---

## Abkürzungsverzeichnis

---

Abkürzungen für chemische Verbindungen:

ACR	Acrolein
ACS	Acrylsäure
AHM	Ammoniumheptamolybdat
AMV	Ammoniummetavanadat
AMW	Ammoniummetawolframat-Hydrat
CO <sub>x</sub>	allgemein Kohlenoxide
ES	Essigsäure
IBS	<i>iso</i> -Buttersäure
MAC	Methacrolein
MAS	Methacrylsäure
MeHQ	Hydrochinonmonomethylether
MMA	Methylmethacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTZ	Phenothiazin
VSH	Vanadylsulfat-Hydrat

Abkürzungen:

aus	<u>A</u> usgangsstrom (im Index)
BET	Stephen <u>B</u> runaur, Paul Hugh <u>E</u> mmett, Edward <u>T</u> eller (Namen der Entwickler des Verfahrens zur Oberflächenquantifizierung)
c	Kalzinationsmethode
CUS	koordinativ-unvollständig abgesättigte Kationen, <i>engl. coordinatively <u>u</u>nsaturated</i>
CP	Konzentrationsprogrammiert, <i>engl. concentration programmed</i>
DRIFTS	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie, <i>engl. diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy</i>
DTA	<u>D</u> ifferenz <u>T</u> hermo <u>a</u> lyse
E	<u>E</u> dukt (im Index)
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie, <i>engl. <u>e</u>nergy-<u>d</u>ispersive <u>x</u>-ray spectroscopy</i>
ein	<u>E</u> ingangsstrom (im Index)
HT	<u>H</u> ydro <u>t</u> hermal
HPA	Heteropolysäure, <i>engl. <u>h</u>eteropoly <u>a</u>cid</i>
IR	<u>I</u> nfrar <u>o</u> t

---

K	<u>K</u> ristallisation
MCD	engl. <i><u>m</u>ultiple <u>c</u>omponents <u>d</u>etection</i>
MCM	Oxidationskatalysator als Vielkomponentensystem auf Basis von Metalloxiden mit Mo als zentralem Bestandteil engl. <i><u>m</u>ulti-<u>c</u>omponent-<u>m</u>eta- oxide</i>
MFC	Massendurchflussregler, engl. <i><u>m</u>ass <u>f</u>low <u>c</u>ontroller</i>
MOX	<u>M</u> isch <u>o</u> xid
MS	<u>M</u> assenspektrometer
O <sub>t</sub>	terminales Sauerstoffatom
O <sub>b</sub>	bindendes Sauerstoffatom
O <sub>e</sub>	eckenverknüpfendes Sauerstoffatom
O <sub>s</sub>	Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche bzw. oxidiertes Aktivzentrum
O <sub>x</sub>	zentrales Sauerstoffatom zwischen Hetero- und Anhangatom
P	<u>P</u> rodukt (im Index)
QMS	<u>Q</u> uadrupol- <u>M</u> assenspektrometer
RT	<u>R</u> aum <u>t</u> emperatur
STP	Normalbedingungen (25 °C, 1.013 bar)
REM	<u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskopie
SKT	<u>S</u> kalen <u>t</u> eile
ST	<u>S</u> prühtrocknung
TG	<u>T</u> hermogravimetrie
TP	<u>t</u> emperaturprogrammiert
ÜR	<u>ü</u> ber <u>R</u> eaktor (Schaltfläche im Steuerungsprogramm)
XRD	Röntgenbeugung, engl. <i><u>x</u>-ray <u>d</u>iffraction</i>

Symbole:

Abk.:	Einheit:	Beschreibung:
$a$	Å	Gitterparameter
$A$		Ausbeute
$F$	-	Volumenkorrekturfaktor
$M$	g mol <sup>-1</sup>	molare Masse
$I$	-	Intensität des Reflexes
$K_s$	l mol <sup>-1</sup>	Säurestärke bzw. Säurekonstante
$\dot{n}_i$	mol s <sup>-1</sup>	Stoffmengenstrom der Komponente $i$
$red$		Grad der Reduktion (Elektron/Anion)
$S$		Selektivität
$t$	h, min oder s	Zeit
$T$	°C, K	Temperatur
$U$		Umsatz
$\dot{V}_i$	ml min <sup>-1</sup>	Volumenstrom der Komponente $i$
$V_{Kugel}$	m <sup>3</sup>	Kugelvolumen
$V_{Kat}$	l	Katalysatorvolumen
$\rho_{Kat}$	g m <sup>-3</sup>	Dichte des Katalysators
$\nu_i$	-	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente $i$
$\theta$	°	Beugungs-Winkel, auch „Theta-Winkel“ genannt
$\varphi_i$	% (l l <sup>-1</sup> )	Volumenanteil der Komponente $i$

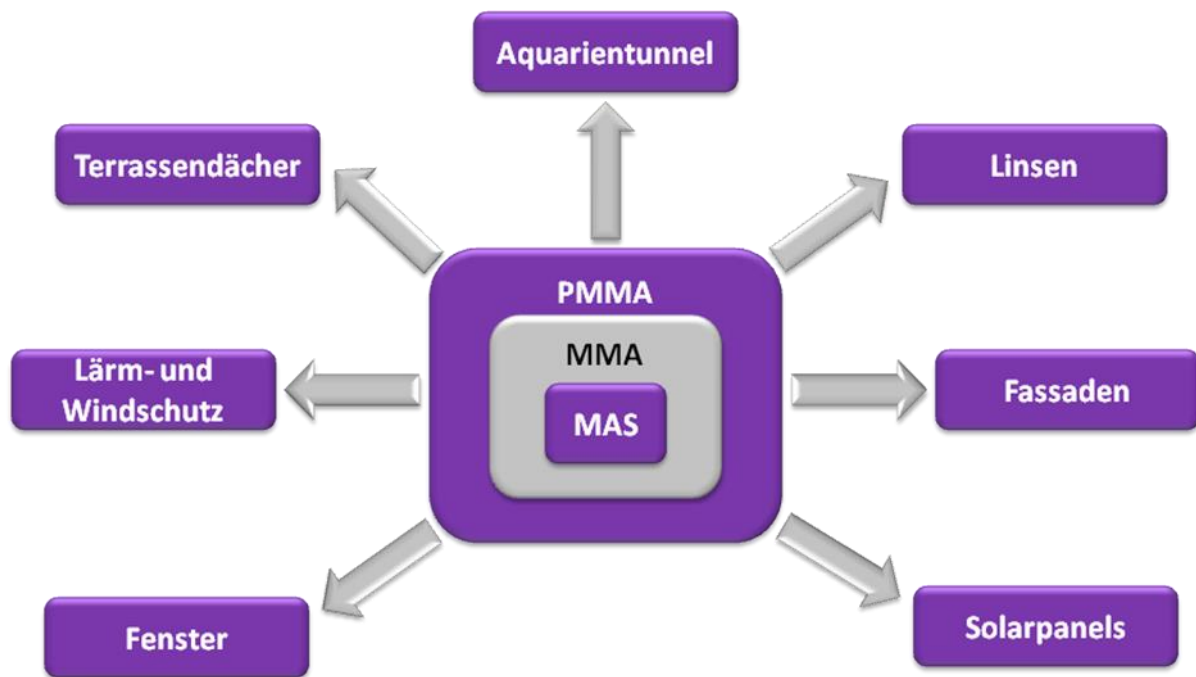


---

## 1 Einleitung und Motivation

---

Aus der heutigen Welt sind Kunststoffe nicht mehr wegzudenken. Polymethylmethacrylat (PMMA) ist einer dieser bedeutenden Kunststoffe mit vielfältigen Anwendungsgebieten. Nicht nur Scheiben und Behälter werden aus dem transparenten Kunststoff gefertigt, auch eine Vielzahl von Spezialanwendungen (siehe **Abb. 1-1**) werden mit PMMA ermöglicht. Erst seitdem es dieses bruch sichere, transparente, leichte und thermoplastische Material gibt sind Anwendungen wie diese überhaupt möglich.



**Abb. 1-1:** Exemplarische Anwendungen von PMMA.

Die Jahresweltproduktion des Monomers Methylmethacrylat (MMA) betrug 2004 3 Mio. t mit wachsender Tendenz [Arpe2007]. MMA kann zum einen direkt über das Acetoncyanhydrinverfahren (C3) oder dem  $\alpha$ -Lucite-Prozess hergestellt werden, und zum anderen ausgehend von den Steamcrackerprodukten Ethen (C2) und Isobuten (C3) über Methacrolein (MAC) zu Methacrylsäure (MAS) unter anschließender Veresterung. Die beiden Routen ausgehend von Ethen plus Synthesegas und Isobuten stellen vielversprechende Alternativen dar und finden bereits industriell Anwendung.

Die Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure wird an Heteropolysäure (HPA)-Katalysatoren durchgeführt. Dieser vielseitige und auch hochkomplexe Katalysator erzielt bislang die beste Performance für diese Reaktion und stellt die Basis für die Rentabilität dieses Prozesses dar.

---

Das wesentliche Problem der HPA-Katalysatoren ist die relativ geringe Standzeit von ungefähr einem Jahr. Empirische Optimierungsversuche erzielen zwar eine Verbesserung, jedoch konnte bislang kein HPA-Katalysator mit einer zufriedenstellenden Standzeit von mehreren Jahren bei entsprechend industriell attraktiven Selektivitäten gefunden werden.

Dass Wasser einen stabilisierenden und restrukturierenden Effekt und somit einen positiven Einfluss auf die Standzeit hat, wurde bereits mehrfach festgestellt [Furuta1979, Mestl2001, Fournier1992, Herzog1997, Jentoft2003, Ilkenhans1996]. Wasser ist somit ein entscheidender Einflussparameter zur Verbesserung des Prozesses. Ein rationales Katalysatordesign kann an dieser Stelle zum Erfolg führen, denn durch ein tieferes Verständnis eines Katalysatorsystems und deren Einflussparameter, wie beispielsweise Wasser, kann es gezielt für die gewünschte Anwendung adaptiert und optimiert werden. Eine stufenweise Aufklärung ist daher dringend notwendig.

Um ein Katalysatorsystem rational verbessern oder gegebenenfalls ein bereits vorhandenes und verstandenes Katalysatorsystem adaptieren zu können, ist es von enormem Vorteil dieses sowohl kinetisch als auch mechanistisch zu überblicken. Bis heute ist es nicht gelungen den Mechanismus der Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäure-Katalysatoren vollständig aufzuklären. Insbesondere ist die genaue Rolle des Wassers in diesem Prozess und die Beteiligung von Wasser am Mechanismus unklar. Zwar ist schon seit langem die Steigerung der Stabilität und Performance durch Wasseranwesenheit bei diesem Prozess bekannt, doch die Rolle des Wassers wird bislang kontrovers diskutiert und ist nicht völlig verstanden.

So kann sich Wasser bei der HPA-Katalyse je nach Reaktion hemmend, fördernd oder neutral verhalten [Ai1981]. Beispielsweise wurde bei der Reaktion von Methacrolein zu Methacrylsäure ein Aktivitätssteigernder Effekt beobachtet [Watzenberger1992, Ernst1987], jedoch sollen Oberflächenadsorbate des Wassers die Reaktion bei höheren Wasserkonzentrationen hemmen [Watzenberger1992]. Außerdem gibt es bei der HPA-Katalyse Zusammenhänge von Wasser mit der Ad- und Desorption der Stabilität, der Aktivierung sowie der Selektivität (siehe **Abschnitt 2.8**).

Ziel dieser Arbeit ist es nun einen tieferen Einblick in die Abläufe der heteropolysäurekatalysierten Oxidation von Methacrolein zu erhalten. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen dabei die Wege des Sauerstoffs und der Einfluss des Wassers auf den Katalysator und die Katalyse. Erste mechanistische Überlegungen zum HPA-System sollen erfolgen.

Ein weiterer Punkt ist der Vergleich mit dem für die Acroleinoxidation verwendeten Mo/V/W-Mischoxidsystem. Dieses ist deutlich langzeitstabiler als die HPA. Es sollen erste Parallelen und Unterschiede zu den Erkenntnissen bezüglich des Mo/V/W-Mischoxidsystems gezogen werden, um gegebenenfalls in Zukunft das stabilere Mo/V/W-Mischoxidsystem für diese Anwendung adaptieren zu

---

können. Die Frage, ob auch an den HPA-Katalysatoren Hydroxylgruppen die Adsorptionsplätze des Aldehyds darstellen spielt hierbei eine zentrale Rolle.

Hierfür muss zuerst ein geeigneter vereinfachter Modellkatalysator ermittelt, hergestellt und charakterisiert werden. Der industrielle Multikomponentenkatalysator wurde immer weiter optimiert und ist sehr komplex, die Modell-HPA soll möglichst wenige Komponenten enthalten und trotzdem das Verhalten des Industriekatalysators abbilden.

Mit Hilfe von Methoden wie *In-situ*-DRIFTS und TG/DTA können dann Studien zum Einfluss des Wassers auf den Festkörper erfolgen. Zudem sollen Einblicke in die Wege des Sauerstoffs und in den Einfluss von Wasser auf die Katalyse durch transiente Versuchsmethodiken (temperaturprogrammierte Methoden sowie Isotopenaustauschtechniken) gewonnen werden.

---

## 2 Stand der Technik und der Forschung

---

In diesem Kapitel wird eine Literaturübersicht zum Stand der Technik und Forschung für die in dieser Arbeit relevanten Themen gegeben. Es werden die wichtigsten Stoffe und Prozesse vorgestellt. Ein Überblick über die Heteropolysäure-Katalysatoren im Allgemeinen und den Stand der Forschung auf dem Thema der HPA-Katalyse von Methacrolein erfolgt im Anschluss. Ein besonderes Augenmerk wird auf den Wassereinfluss und die mechanistischen sowie kinetischen Aspekte gelegt.

### 2.1 Relevante Komponenten und ihre Herstellung

Im Folgenden wird auf die für diese Arbeit relevanten Substanzen eingegangen. Die Verwendung der Verbindungen und die Herstellung dieser werden aufgeführt. Da der Fokus dieser Arbeit auf dem System Methacrolein zu Methacrylsäure liegt, wird auf diese Moleküle genauer eingegangen.

#### 2.1.1 Methacrolein

Methacrolein (MAC) ist ein einfach ungesättigter Aldehyd und das nächst höhere Homologe des Acroleins. Es ist leichtentzündlich, giftig und ätzend [Sigma2010]. Methacrolein neigt zur Polymerisation und muss insbesondere bei längerer Lagerung stabilisiert werden. Methacrolein besitzt als Reinstoff nur eine geringe Bedeutung und wird vorwiegend direkt weiterverarbeitet zu Methacrylsäure.

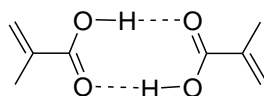
Es gibt drei Verfahren zur Herstellung von Methacrolein. Die zwei industriell bedeutendsten Verfahren basieren auf Ethen und Isobuten als Ausgangsmaterial. Ethen wird durch Hydroformylierung zu Propionaldehyd in der C2-Route umgesetzt, der über eine Mannich-Reaktion mit Formaldehyd in Gegenwart eines sekundären Amins und Essigsäure bei 160-210 °C und 40–80 bar zu MAC weiter umgewandelt wird. Die Herstellung von MAC aus Isobuten oder *tert.*-Butanol über die C4-Route an Mo/Fe/Ni-Mischoxiden läuft bei 420 °C unter leicht erhöhtem Druck (1-3 bar) ab. [Arpe2007] Die beiden Herstellungsrouten sind in Abb. 2-2 mit aufgeführt. Das Dritte und bislang industriell weniger relevante Herstellungsverfahren ist die Dehydrogenierung von Isobutyraldehyd [Muneyama1994].

#### 2.1.2 Methacrylsäure

Methacrylsäure (MAS) ist eine einfach ungesättigte Monocarbonsäure und das nächsthöhere Homologe der Acrylsäure. Es handelt sich hierbei um eine gesundheitsschädliche, ätzende Verbindung [SysKem2011]. Da Methacrylsäure analog zur Acrylsäure zu Polymerisation mit starker Wärmeentwicklung neigt [Becker2003], sind hier besondere Vorsichtsmaßnahmen einzuhalten. MAS wird aus diesem Grund tiefgekühlt gelagert. Im flüssigen Zustand muss ein Stabilisator, beispielsweise Hydrochinonmonomethylether (MeHQ) oder Phenothiazin (PTZ), zugegeben werden.



MAS neigt wie alle Carbonsäuren in der Gasphase zur Dimerbildung über Wasserstoffbrückenbindungen (siehe **Abb. 2-1**), wodurch sich der relativ hohe Siedepunkt von 161 °C erklären lässt. Des Weiteren kommt es dadurch bedingt zu einer Abweichung der durch Antoine-Parameter oder über die Dampfdruckkurve ermittelten MAS-Konzentration in der Gasphase. Dies ist ein wichtiger Punkt, der bei der Dosierung in die Gasphase via Sättigerkonzepten berücksichtigt werden muss.



**Abb. 2-1:** Über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpftes Methacrylsäure-Dimer.

Methacrylsäure ist ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie und kann auf verschiedenste Weise hergestellt werden. Ausgehend vom Steamcracker gibt es zwei etablierte Verfahren. Zum einen ausgehend von Isobuten zu Methacrolein und zum anderen beginnend mit Ethen über Propionaldehyd zu Methacrolein. Bei beiden Verfahren folgt darauf die Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäure-Katalysatoren, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wird. Ein drittes industriell noch nicht weit verbreitetes Verfahren auf Steamcrackerbasis geht von Propen aus, über Isobutyraldehyd zur Isobuttersäure und anschließend direkt zu MAS. [Arpe2007] Außerdem ist es möglich MAC und MAS ausgehend von Isobutan an Molybdän-Heteropolysäure-Katalysatoren herzustellen [Röhm1992].

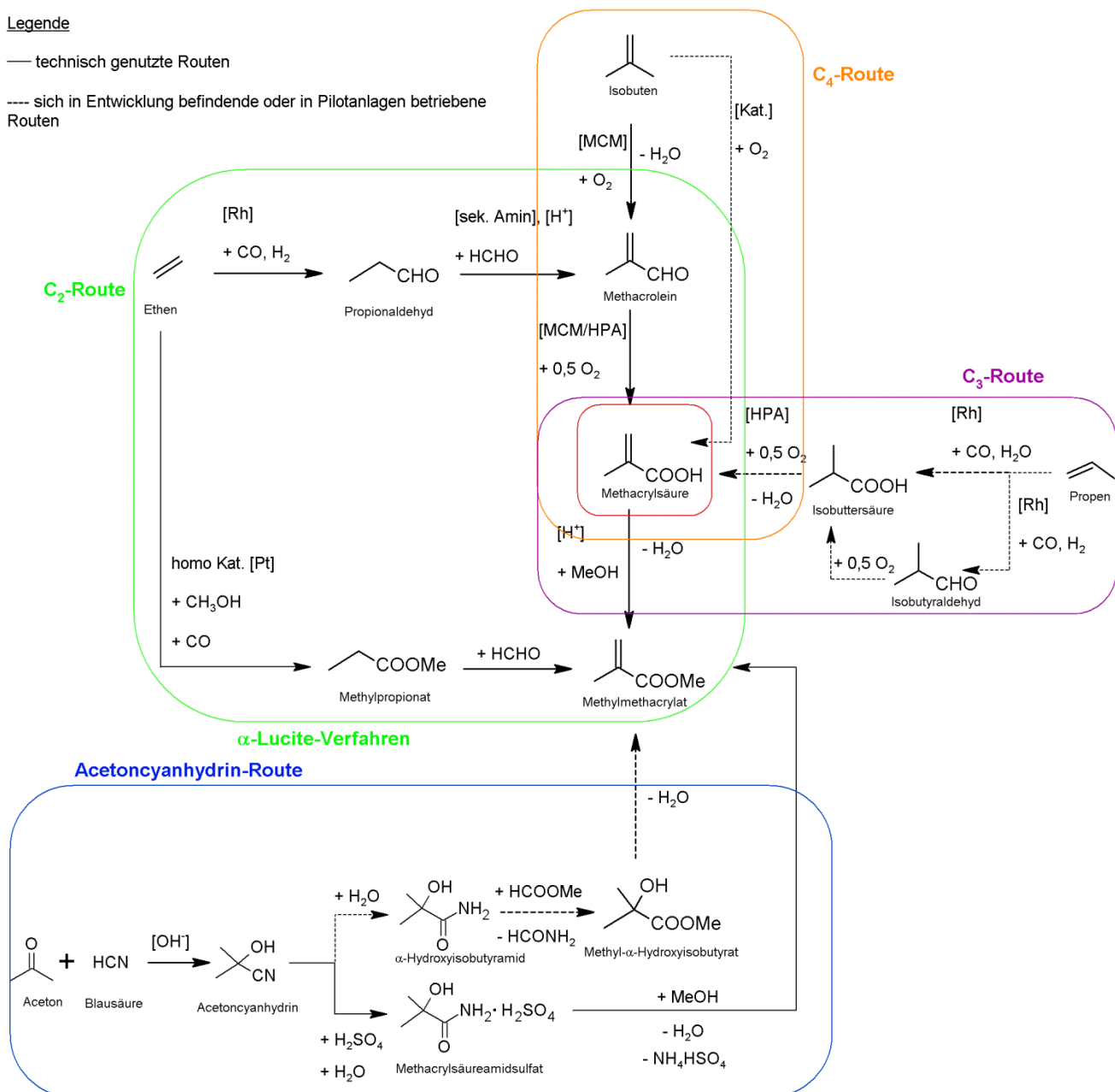
Methacrylsäure findet direkte Anwendung als Homo- und Copolymer für Verdickungs- und Schlichtemittel. Das Hauptanwendungsgebiet liegt jedoch in der Weiterverarbeitung zu Methylmethacrylat (MMA), das als Monomer für das im Allgemeinen als Plexiglas® bekannte PMMA eingesetzt wird. Die Weltjahresproduktion an MMA betrug im Jahr 2004  $2,8 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ . [Arpe2007]

Zur direkten Herstellung von MMA gibt es zwei großtechnische Prozesse, das  $\alpha$ -Lucite-Verfahren und den Acetoncyanhydrin-Prozess. Eine Übersicht dieser Prozesse zur Herstellung von Methacrylsäure und Methylmethacrylat findet sich in **Abb. 2-2**.

#### Legende

— technisch genutzte Routen

---- sich in Entwicklung befindende oder in Pilotanlagen betriebene Routen



**Abb. 2-2:** Herstellrouten zur Gewinnung von MAS und MMA aus den steamcrackerbasierten Ausgangsverbindungen Ethen, Propen und Isobuten und die gängigsten Herstellverfahren für MMA die Acetoncyanhydrin-Route und das α-Lucite-Verfahren.

### 2.1.3 Acrolein

Acrolein ist der einfachste ungesättigte Aldehyd. Es handelt sich um ein wichtiges Zwischenprodukt für die Herstellung von Acrylsäure und *D,L*-Methionin. Des Weiteren wird es in Form des Polymers in der Leder-, Textil- und Papierindustrie eingesetzt.

Acrolein wurde erstmals bei der thermischen Zersetzung von Fetten als Folgeprodukt des Glycerins entdeckt. So stellt Glycerin unter Anwesenheit von Kaliumhydrogensulfat, als wasserentziehendes Reagenz, auch heute noch den Ausgangsstoff für die Acrolein-Herstellung im Labormaßstab dar. Die

---

erste industrielle Produktion von Acrolein erfolgte 1942 durch die Firma *Degussa AG*. Sie verwendete die heterogen katalysierte gemischte Aldolkondensation von Acetaldehyd und Formaldehyd an Natrium-Silicat/SiO<sub>2</sub> bei 300-320 °C an. Die erste Gasphasenoxidation von Propen wurde 1959 von der Firma *Royal Dutch Shell plc* an Kupferoxid-Katalysatoren durchgeführt. Die Umsätze an diesem Katalysator waren jedoch sehr gering (U = 20 %). Erst durch die Entdeckung der Bismutmolybdate durch die Firma *Sohio* wurde der Grundstein für die heute verwendeten Multikomponentenmetalloxide auf Basis von Bismut, Molybdän, Eisen und weiteren Komponenten gelegt. [Arpe2007]

#### 2.1.4 Acrylsäure

Acrylsäure ist die einfachste ungesättigte Carbonsäure. Ein großes Anwendungsgebiet ist die Weiterverarbeitung zu Superabsorbern z.B. für Babywindeln. Des Weiteren findet der Methylester Anwendung in der Textil- und Faserindustrie und der Ethylester in der Farb-, Lack-, und Beschichtungsindustrie. [Ullmann2007]

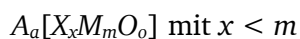
Acrylsäure kann über verschiedene Routen hergestellt werden. Über den Ethylencyanhydrin-Prozess, das Reppe-Verfahren oder die Propiolacton- und Acrylnitrilhydrolyse-Prozesse. Heutzutage findet jedoch auf Grund der höheren Ausbeuten fast ausschließlich die zweistufige Propenoxidation, über das Zwischenprodukt Acrolein, Anwendung.

Wie bereits unter **Abschnitt 2.1.3** beschrieben, wird Acrolein ausgehend vom Propen an Bi/Mo-Mischoxidkatalysatoren hergestellt. In der zweiten Stufe erfolgt die Oxidation des Acroleins an Mo/V-Mischoxiden zu Acrylsäure. Die typischen Betriebstemperaturen dieses Prozesses liegen im Bereich von 200-300 °C. Durch die Verwendung von optimierten Katalysatorsystemen wird über die zwei Stufen in der Industrie nahezu Vollumsatz bei Acrylsäureselektivitäten von über 90 % erreicht [Ullmann2007].

### 2.2 Heteropolysäuren - Allgemeines

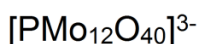
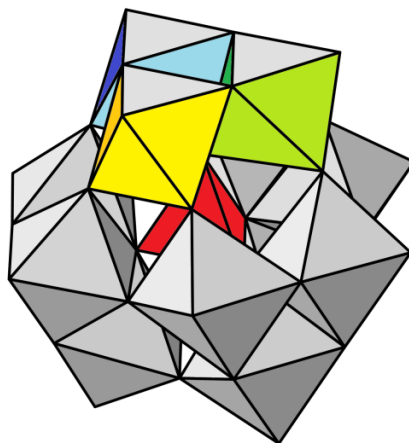
Für die Reaktion Methacrolein zu Methacrylsäure finden Heteropolysäure-Katalysatoren Anwendung. Auf diese soll im Weiteren genauer eingegangen werden.

Als Heteropolysäuren, oder Polyoxometallate, werden allgemein Metalloxidverbindungen bestehend aus einem anionischen Cluster, aus Heteroatom X, beispielsweise Phosphor (P<sup>5+</sup>) oder Silicium (Si<sup>4+</sup>) und Anhang-Atomen M, vorwiegend Wolfram oder Molybdän, und den ergänzenden Gegenkationen oder Protonen A bezeichnet [Misono1987]. Die formale Zusammensetzung lautet:



Heteropolyanionen können in verschiedenen Strukturtypen vorliegen. Die in der Katalyse gängigste Form ist der Keggin-Cluster  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , der in **Abb. 2-3** dargestellt ist. Der Wells-Dawson-Typ

$[(X^{n+})_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$  findet ebenfalls erste Anwendung in der Katalyse, ist für diese Arbeit jedoch irrelevant. Weitere mögliche HPA-Typen sind beispielsweise: Dawson-Typ  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ , Silverton-Typ  $[XM_{12}O_{42}]^{n-}$ , Strandberg-Typ  $[X_2M_5O_{23}]^{n-}$  und Anderson-Typ  $[XM_6O_{24}]^{n-}$ . [Lee2008]



**Abb. 2-3:** Primärstruktur eines  $\alpha$ -Keggin-Anion mit Zentralatom X tetraedrisch koordiniert in rot und 12  $MO_6$ -Oktaedern. Drei Oktaeder, die eine Triade bilden, sind gelb-grün-blau hervorgehoben [Müller2008, Dziadek2012].

Der strukturelle Aufbau der Heteropolysäuren untergliedert sich in Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur. Als Primärstruktur wird hierbei der Aufbau des Heteropolysäureanions bezeichnet. Die dreidimensionale Anordnung der Heteropolyanionen mit den dazugehörigen Protonen bzw. Kationen und dem Kristallwasser wird als Sekundärstruktur bezeichnet. Bei der Tertiärstruktur handelt es sich um die Katalysatormorphologie (Partikelgröße, Oberfläche, Porenstruktur usw.). [Misono1992]

Liegen als Gegenkationen nur Protonen vor, so findet die Bezeichnung freie Heteropolysäure Anwendung. Ist die HPA (teil-)versalzt wird die Verbindung auch als Heteropolysäuresalz bezeichnet. Die Heteropolysäuresalze werden in Gruppe A und B unterteilt. Kationen mit kleinem Radius, wie zum Beispiel Natrium oder Magnesium, gehören der Gruppe A an. Kationen der Gruppe B mit einem größeren Radius sind beispielsweise Ammonium oder Cäsium. Die Salze der Gruppe A sind den Säuren ähnlich und werden meist zusammengefasst betrachtet. Signifikante Unterschiede zwischen den beiden Gruppen sind die Oberfläche, die bei Gruppe B-Salzen höher ist, und die Löslichkeit in Wasser, die in der Regel nur die Salze der Gruppe A aufweisen. [Mizuno1998, Essayem1995] Da die Keggin-HPAs die Katalysatoren für die Partialoxidation von MAC zu MAS darstellen wird im Weiteren nur auf diesen HPA-Typ weiter eingegangen.

### 2.2.1 Keggin-Struktur

Die Primärstruktur des Keggin-Anion setzt sich aus zwölf  $\text{MO}_6$ -Oktaeder zusammen, wovon jeweils drei Oktaeder ein kantenverknüpftes  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Triplett bilden. Es gibt vier dieser  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Triplets, die miteinander eckenverknüpft sind. Die vier Triplets umschließen das Zentralatom, das tetraedrisch koordiniert ist. [Müller2008] Zusätzlich zu dem unter **Abb. 2-3** gezeigten  $\alpha$ -Keggin-Anion gibt es theoretisch noch vier weitere isomere Keggin-Anionen [Backer1970]. Diese werden durch Drehung eines Triplets um  $60^\circ$  erhalten [Backer1970]. Die geläufigen Formen sind jedoch nur die  $\alpha$  und  $\beta$ -Formen.

Im Keggin-Anion lassen sich die verschiedenen Sauerstoffatome in vier Arten unterteilen [Misono1987]:

- Vier zentrale Sauerstoffatome, die tetraedrisch um das Heteroatom liegen und über eine X-O-Bindung mit den  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Einheiten verbunden sind (kurz:  $\text{O}_x$ ).
- Zwölf terminale Sauerstoffatome, die nur an einem M-Atom mittels einer M-O-Doppelbindung gebunden sind (kurz:  $\text{O}_t$ ).
- Zwölf eckenverknüpfte Sauerstoffatome, welche die Triplets untereinander über eine M-O-M-Bindung verbinden (kurz:  $\text{O}_b$ ).
- Zwölf kantenverknüpfte Sauerstoffatome, die jeweils zwei  $\text{MO}_6$ -Oktaeder einer  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Einheit miteinander verknüpfen (kurz:  $\text{O}_e$ ).

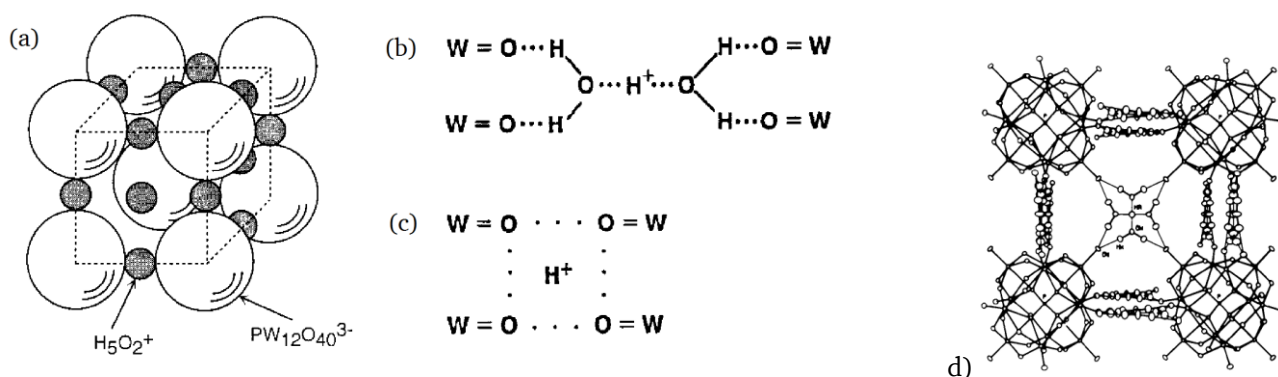
In der Sekundärstruktur muss nicht nur das Keggin-Anion und das Gegenkation berücksichtigt werden, sondern auch das Kristall- und das Strukturwasser [Ilkenhans1995]. Das konstitutionelle Wasser, auch als Strukturwasser bekannt, resultiert aus der Protonierung der Kegginanionen. Die Protonen können nur durch eine Reaktion mit anionischen Sauerstoffatomen (aus dem Keggin) thermisch eliminiert werden. Das Kristallwasser ist über Wasserstoffbrückenbindungen in die Struktur eingebaut. [Moffat1985] Die Sekundärstruktur ist stark von der Menge an Wasser abhängig. Je nach Wassergehalt können sich unterschiedliche Netzwerke bilden. Es werden vier verschiedene Typen unterschieden [Evans1971, Misono1987]:

- Typ A: Die Keggin-Cluster dieses Typs bilden ein kubisch innenzentriertes Gitter (siehe **Abb. 2-4** (a)) aus. Beispiele hierfür sind  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oder teilversalzte Cäsium-HPAs [Berndt1998], die in dieser Arbeit verwendet wurden. Das zentrale Heteropolyanion ist um  $90^\circ$  gegenüber den benachbarten Molekülen verdreht. Die  $\text{O}_t$  von vier unterschiedlichen Heteropolyanionen sind hierbei über Wasserstoffbrückenbindungen mit einem sogenannten Zundel-Kation ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) nahezu planar verbunden (siehe **Abb. 2-4** (b & d))

[Brown1977, Kozhevnikov1995b]. Das *Zundel*-Kation besteht aus einem Proton der freien Säure und zwei Wassermolekülen. Werden die Protonen gegen Cäsiumionen ausgetauscht, so nehmen diese die Plätze der  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Einheiten ein [Brown1977, Misono1987].

- Typ B: Bei diesem Typ können große Mengen an Kristallwasser in die Struktur eingebaut werden. Es liegt eine kubisch dichteste Packung zu Grunde, bei der jedes Anion um  $90^\circ$  gegenüber den nächsten Nachbarn verdreht ist.
- Typ C: Hierbei handelt es sich um eine Art Quarzstruktur, bei der die Anionen die Plätze des Siliziums in der Quarzstruktur einnehmen.
- Typ D: Er wird aus einem kubisch primitiven Gitter gebildet. Analog zu Typ C sind auch hier die Anionen gegeneinander verdreht.

Durch Erhitzen der Verbindungen des Typs A unter inerter Atmosphäre entsteht die dehydratisierte Form ohne Kristallwasser. Diese dehydratisierte Form, die auch als „*pseudo-liquid-phase*“ bezeichnet wird, ist in **Abb. 2-4** (c) dargestellt. Das Proton übernimmt in diesem Fall die Rolle des *Zundel*-Kations und vernetzt vier Heteropolyanionen miteinander. Durch diese Anordnung wird eine hohe Protonenleitfähigkeit erzielt. Über den speziellen Aufbau des HPA-Bulks können kleine polare Moleküle im Bulk absorbiert werden und gegebenenfalls auch katalytische Reaktionen dort stattfinden. [Kozhevnikov1995b, Misono1987, Misono1988]



**Abb. 2-4:** (a) Sekundärstruktur von Phosphorwolframsäure-Hexahydrat [Mizuno1998].  
 (b) Anordnung des Protons im Phosphorwolframsäure-Hexahydrat [Kozhevnikov1995a].  
 (c) Anordnung des Protons in der Phosphorwolframsäure (dehydratisierten Form) [Kozhevnikov1995a].  
 (d) Phosphorwolframsäure-Hexahydrat [Brown1977].

Ein großer Vorteil der Heteropolysäure-Katalysatoren ist die „Designbarkeit“ der HPA. Über die Zusammensetzung können die Acidität der HPA, die Basizität des Heteropolyanions und die Redox Eigenschaften beeinflusst werden. Im Folgenden wird auf diese Punkte eingegangen.

## 2.2.2 Acidität

Die Acidität im Allgemeinen ist eine wichtige Einflussgröße in der HPA-Katalyse. Somit sind die Art der Säurezentren und im Bezug auf die Brønsted-Acidität die Säurestärke und der Säuregehalt wichtige Parameter. HPAs sind deutlich stärkere Brønsted-Säuren als zum Beispiel Mineralsäuren und liegen in wässriger Lösung vollständig dissoziiert vor. [Misono1987]

Die Acidität der HPAs hängt entscheidend von der Anzahl der Kationen und der Zusammensetzung des Polyanions ab. Des Weiteren beeinflusst die Struktur, die thermische Behandlung sowie das Maß der Hydratisierung und der Träger bei unversalzten HPAs die Säurestärke und Anzahl der Protonen [Mizuno1998]. Bei der Zusammensetzung des Polyanions ist für die Brønsted-Säurestärke der folgende Trend zu beobachten [Misono1987]:

- für das Polyatom  $W > Mo$
- für das Heteroatom  $P^{5+} > Si^{4+}, Ge^{4+}$

Auch die Dotierung der HPA, beispielsweise mit  $V^{5+}$ , verändert die Säurestärke, genauso wie der Anteil an Metallkationen, der die Protonen ersetzt und dementsprechend die Brønsted-Säurestärke herabsetzt. Somit können durch die Wahl des Polyatoms, des Heteroatoms, der Dotierungskomponenten und dem Versalzungsgrad die aciden Eigenschaften der HPA konfektioniert werden.

Reine Heteropolysäuren, wie zum Beispiel  $H_3PW_{12}O_{40}$  und  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , sind reine Brønsted-Säuren [Mizuno1998]. HPA-Salze hingegen weisen neben der Brønsted-Acidität, auf Grund der verbleibenden Protonen, auch Lewis-Acidität, durch das Einbringen von Metallionen [Misono1987] und durch sogenannte *cus* (engl. *coordinatively unsaturated*) Kationen [Jentoft2003], auf. Bei den HPA-Salzen kann die Brønsted-Acidität außerdem hervorgerufen werden durch [Misono1987]:

- teilweise Hydrolyse während des Herstellungsprozesses  
Beispiel:  $H_3PW_{12}O_{40} + 3 H_2O \rightarrow PW_{11}O_{39}^{7-} + WO_4^{2-} + 9 H^+$
- Bildung von Protonen bei der Reduktion von Metallionen mit Hilfe von Wasserstoff  
Beispiel:  $Ag^+ + 0,5 H_2 \rightarrow Ag^0 + H^+$
- Dissoziation von koordiniertem Wasser  
Beispiel:  $Ni(H_2O)_m^{2+} \rightarrow Ni(H_2O)_{m-1}(OH)^+ + H^+$

Bei den Polyanionen handelt es sich außerdem um schwache Basen. Diese schwache Basizität scheint eine wichtige Rolle im Bezug auf die Bildung von Komplexen zwischen Polyanion und Reaktand beziehungsweise Intermediat zu spielen. [Misono1987]

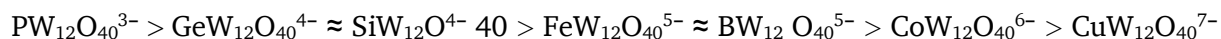
Eine perfekte Abstimmung der aciden Eigenschaften auf das zu katalysierende System ist somit von entscheidender Bedeutung. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird dementsprechend auf die Versalzung mit Cäsium, die Dotierung mit Vanadium, und Wolfram als Heteroatom oder Dotierungskomponente eingegangen.

### 2.2.3 Redoxeigenschaften

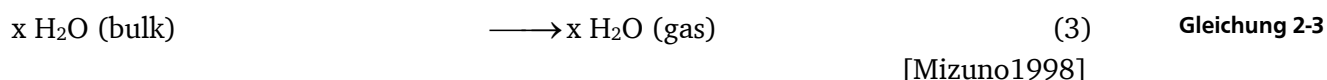
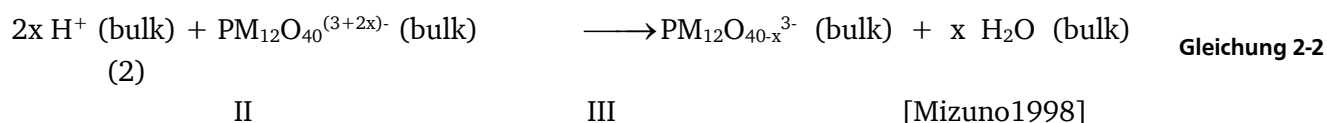
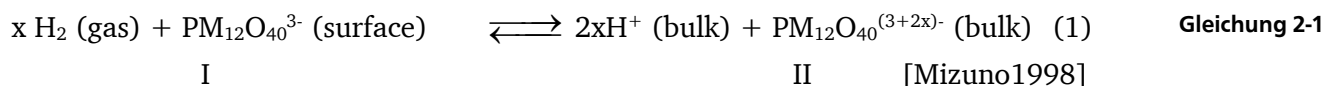
Der Katalysator benötigt neben den Säure-Base-Eigenschaften in Form von Lewissäurezentren (Kationen) und basischen Zentren wie  $O^{2-}$  oder  $OH^-$  auch Redoxeigenschaften [Vedrin1996]. Das Redoxverhalten ist neben der Acidität in der Katalyse gleichermaßen wichtig. Für die Oxidierbarkeit des Systems der Heteropolysäuren gilt die Reihenfolge [Kozhevnikov1983]:

V- > Mo- > W-haltige HPAs

Die Reduzierbarkeit nimmt linear mit abnehmender Valenz des Zentralatoms oder zunehmender negativen Ladung des Heteropolyanions ab. *Lee et al.* stellten auf Basis der Publikationen von *Kozhevnikov et al.* und *Altenau et al.* die folgende Reihe auf [Lee2008, Kozhevnikov1983, Altenau1975]:



Die Reduktion mit  $H_2$  läuft laut *Mizuno et al.* in drei Stufen ab. Im ersten Schritt (**Gleichung 2-1**) wird der Wasserstoff zu Protonen (zwischen den Polyanionen vorliegend) und Elektronen (im Polyanion verteilt). Im zweiten Schritt (**Gleichung 2-2**) erfolgt die Bildung von Wasser, indem ein Sauerstoffatom aus dem Keggin-Anion ausgebaut wird und mit den Protonen reagiert. Die Desorption des Wassers bei ausreichend hohen Temperaturen stellt den dritten Schritt (**Gleichung 2-3**) dar. Das Molybdän wird im Verlauf der Reduktion von  $Mo^{6+}$  zu  $Mo^{5+}$  reduziert. [Mizuno1998]





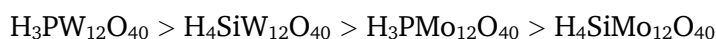
---

HPAs können im Allgemeinen bis zu einem gewissen Reduktionsgrad wieder reoxidiert werden, bevor sie komplett in die Oxide zerfallen. Somit handelt es sich bei der Reduktion um einen reversiblen Prozess. Bei einer zu starken Reduktion ist diese überwiegend irreversibel und findet, wenn überhaupt, nur noch langsam statt. [Mizuno1998]

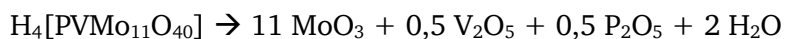
Weitere Erkenntnisse zum Redoxmechanismus und Untersuchungen zur Art des Sauerstoffs, der aus dem Keggin-Anion ausgebaut wird, werden unter den Betrachtungen zum Mechanismus in **Abschnitt 2.10** detaillierter beschrieben.

#### 2.2.4 Stabilität

Je nach Hetero- und Polyatom variieren die Temperaturbereiche der Zersetzung und somit die Stabilität der HPA. Für die Stabilität der HPAs gilt die folgende Reihenfolge [Lee2008]:



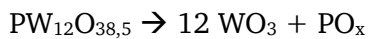
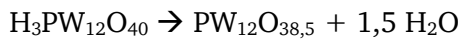
So nimmt die thermische Stabilität entsprechend der Reihe  $\text{W} > \text{Mo}$  bzw.  $\text{P} > \text{Si}$  ab [Misono1987]. Zusätzlich kann eine Erhöhung der Stabilität durch Versalzen der HPA erreicht werden [Lee2008]. Bei einer vollständigen Zersetzung in die Oxide ergibt sich für HPAs über den gesamten Prozess hinweg die formale Gleichung:



**Gleichung 2-4**

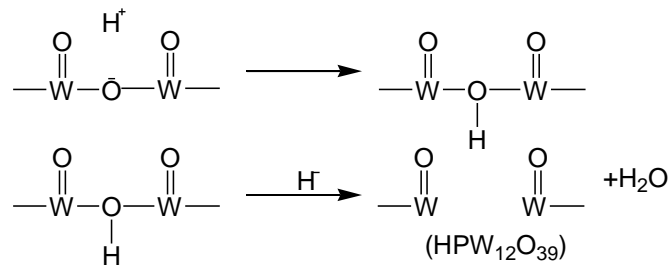
Somit kann die schleichende Zersetzung über die Bildung des  $\text{MoO}_3$  verfolgt werden [Ilkenhans1995]. Die Stabilität hängt jedoch nicht nur von der Zusammensetzung ab, sondern auch von den Untersuchungsbedingungen. Eine reduktive Atmosphäre bedingt zum Beispiel eine schnellere Zersetzung, während die Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser die Stabilität fördert und anscheinend sogar bereits teilweise zerstörte Strukturen regeneriert [Ilkenhans1995, Jentoft2003, Watzenberger1991]. Des Weiteren scheint das Trägern von HPAs ebenfalls einen Effekt auf die Stabilität zu erzielen. So zeigten *Bruckman et al.* und *Serwicka et al.* beispielsweise, dass das Imprägnieren der freien HPA auf eine vollversalzte HPA zu einer Erhöhung der Stabilität führt (siehe auch **Abschnitt 2.6**) [Bruckman1990, Serwicka1989].

Für den Zersetzungsmechanismus werden verschiedene Mechanismen postuliert. So gehen *Hodnett* und *Moffat* von einer einfachen Dehydratisierung gefolgt vom Kollaps der Anhydrid-Spezies, wie unter **Gleichung 2-5** zu sehen ist, aus [Hodnett1984]. *Southward* schloss aus den Ergebnissen seiner Untersuchungen auf den unter **Gleichung 2-6** dargestellten Mechanismus, bei dem noch ein Schritt vor dem Ausbau des Protons mit aufgenommen wurde [Southward1995]. Diese Anlagerung des Protons an einen Gittersauerstoff postulierte auch *Hodnett* [Hodnett1985].



[Hodnett1984/85]

Gleichung 2-5



Gleichung 2-6

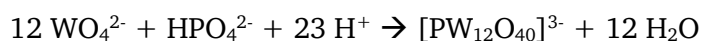


[Southward1995]

Somit wird ersichtlich, dass der Ausbau des Strukturwassers nicht direkt zur Zersetzung in die Oxide führt. Viel mehr werden Defektstrukturen, sogenannte lakunäre Keggin-Spezies, ausgebildet. Für die vollständige thermische Zersetzung ist eine weitere Temperatureinwirkung notwendig [Hodnett1984]. Detailliertere Betrachtungen hierzu folgen unter **Abschnitt 2.9**.

### 2.3 HPA-Herstellungsverfahren

Die Herstellung von Heteropolysäuren kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Gängige Herstellungsverfahren sind beispielsweise Sprühtrocknung und Kristallisation. Aber auch die Hydrothermalsynthese und die Extraktion mit Ether findet Anwendung. Die Synthese von Heteropolysäuren geschieht im ersten Schritt meist durch Ansäuern einer wässrigen Lösung der Oxoanionen, wie exemplarisch in **Gleichung 2-7** zu sehen ist [Pope1983]:



Gleichung 2-7

Anschließend muss der Präkursor noch getrocknet und kalziniert werden. Die Trocknung kann mittels Sprühtrocknung [Deußner1998] oder Kristallisation mit anschließendem Eindampfen [BASF1991] erfolgen. Außerdem kann die HPA auch mit Ether extrahiert, anschließend in Wasser gelöst und eingedampft [Lee1999] oder der kristallisierte Feststoff direkt abfiltriert werden [Tsigdinos1974]. Eine weitere Methode zur Herstellung von HPAs ist die Hydrothermalsynthese [Ilkenhans1995]. Der erhaltene Feststoff wird im Anschluss für gewöhnlich unter Luft kalziniert und kann dann als Katalysator verwendet werden.

---

## 2.4 HPA-Charakterisierung

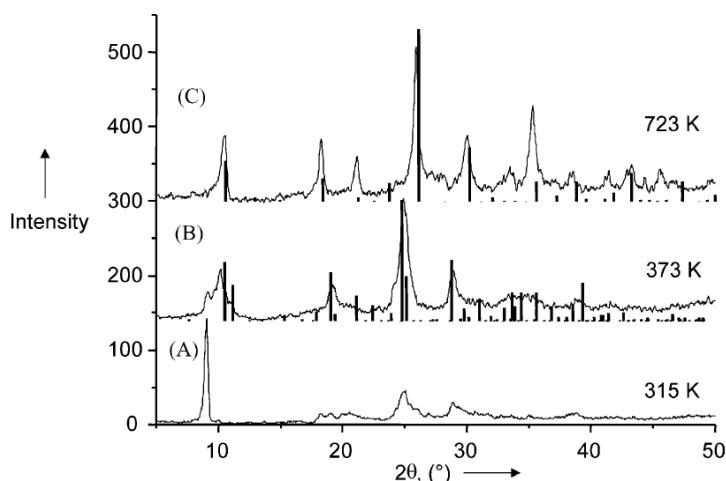
Im Folgenden wird auf die Charakterisierungsmethoden eingegangen und ein kurzer Überblick des Forschungsstands mit Vergleichswerten für die Ergebnisse dieser Arbeit gegeben. Neben den standardmäßigen Charakterisierungsmethoden wie Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und der Bestimmung der BET-Oberfläche, werden die HPA-Katalysatoren detaillierter mittels IR- bzw. DRIFT-Spektroskopie und TG/DTA untersucht. Für die Bestimmung der Elementkomposition und damit für die Bestimmung der Ist-Stöchiometrie findet die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), auf die hier nicht weiter eingegangen wird, Anwendung.

### *Typische HPA-Oberflächen*

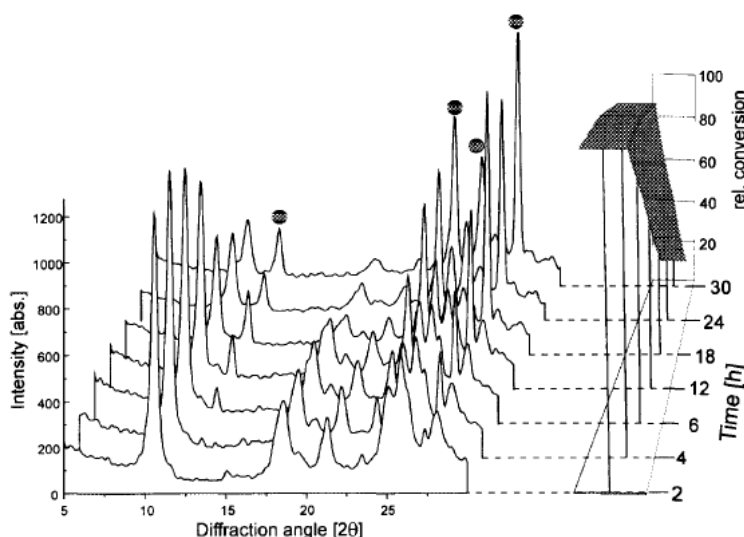
Mittels der Methode nach Brunauer, Emmett und Teller kann die Katalysatoroberfläche bestimmt werden. Die BET-Oberflächen von nicht geträgerten Heteropolysäuren sind relativ gering,  $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  [Essayem1995], wobei der Versalzungsgrad, auf den in **Abschnitt 2.6** noch näher eingegangen wird, für die Oberfläche relevant ist. *Essayem et. al* ermittelte beispielsweise eine Zunahme der BET-Oberfläche von  $26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für  $\text{CsH}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  auf  $147 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , siehe auch **Tabelle 2-2** [Essayem1995].

### *Strukturuntersuchungen an HPAs*

*Ilkenhans et al.* untersuchte beispielsweise verschiedene Mo-Heteropolysäuren (Mo-HPA) bei unterschiedlichen Temperaturen und unter Reaktionsbedingungen mittels XRD [Ilkenhans1996b]. Auch *Jentoft et al.* nutzte diese Methode, um die Veränderungen einer Mo-HPA während der Behandlung mit Propen (Rest: Helium) unter Temperaturerhöhung feststellen zu können. Wie in **Abb. 2-5** zu sehen, wurde dadurch eine Veränderung der Struktur nachgewiesen. [Jentoft2003] Des Weiteren konnte mit Hilfe der XRD die Bildung von  $\text{MoO}_3$  ( $13^\circ$ ,  $23^\circ$ ,  $27^\circ$ ) gezeigt und eine Korrelation mit der Desaktivierung des Katalysators, wie in **Abb. 2-6** zu sehen, festgestellt werden [Ilkenhans1995]. Der Substitutionsgrad an Vanadium und die Phasenreinheit von vanadiumhaltigen HPAs kann mittels XRD nicht bestimmt werden. [Herzog1993]



**Abb. 2-5:** XRDs der  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  bei verschiedenen Temperaturen während der Behandlung mit 10 % Propen in Helium. (A) 315 K korreliert mit  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (keine Literaturdaten), (B) 373 K mit berechneten Reflexen für  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ , (C) 723 K mit berechneten Reflexen für  $\text{Cs}_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ . [Jentoft2003]



**Abb. 2-6:** Korrelation der sich verändernden Katalysatorstruktur mit dem Umsatz an Isobuttersäure (IBS) bei 300 °C. Katalysator:  $\text{H}_4\text{Mo}_{11}\text{VPO}_{40}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ , Diffraktogramme nach steigender Reaktionszeit (**links**). Umsatz IBS (**rechts**). Die Punkte kennzeichnen die Reflexe des  $\text{MoO}_3$ . Einbruch des Umsatzes beim ersten Auftreten der  $\text{MoO}_3$  Reflexe. [Ilkenhans1995]

### Keggin-spezifische Schwingungsbanden in der IR-Spektroskopie

Zur Verifizierung des Keggin-Clusters wird die IR-Spektroskopie angewendet. Die Wellenzahlen der Streckschwingungen und somit die für den Keggin spezifischen Banden wurden als Erstes von Lyhamn für  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  kalkuliert [Lyhamn1976a]: 980 und 2207  $\text{cm}^{-1}$  für P-O, vier Frequenzen im Bereich von 959-974  $\text{cm}^{-1}$  für Mo-O<sub>t</sub>, fünf Schwingungen im Bereich von 800-945  $\text{cm}^{-1}$  sowie bei 687  $\text{cm}^{-1}$  für Mo-O(P) und eine Schwingung von 762  $\text{cm}^{-1}$  für Mo-O<sub>b</sub>. Auf Basis dieser ersten Berechnungen war eine Interpretationsgrundlage für die Bandenzuordnung gelegt. Der **Tabelle 2-1** ist eine Auswahl von IR-Messungen verschiedener HPAs und der getroffenen Bandenzuordnung mit den dazugehörigen Quellen zu entnehmen.

Tabelle 2-1: Charakteristische IR-Banden von ausgewählten Heteropolysäure-Verbindungen (KBr-Presslingen). (Abkürzungen: $\nu_{as}$ = asym. Deformationsschwingung, w = weak, m = medium, s = strong, vs = very strong) [Kantchev2011]						
HPA	$\nu_{as}(\text{P-O})$ , m in $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{as}(\text{M=O})$ , s in $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{as}(\text{M-O}_{br}\text{M})$ , m in $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{as}(\text{M-O}_{gr}\text{M})$ , vs in $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{as}(\text{O-P-O})$ , w in $\text{cm}^{-1}$	Quelle
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1070	965	870	790	598	[Rocchiccioli1976]
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1062- 1068	954-975	869-880	785-810		[Misono1987] Zuordnung auf Basis von [Rocchiccioli1976]
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1065	960	870	790	-	[Lyhamn1976b]
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	1065	960	874	-	-	[Tatibouet1996] Zuordnung auf Basis von [Rocchiccioli1983]
$\text{K}_1\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1060	970	870	790	-	[Black1987] Zuordnung auf Basis von [Rocchiccioli1976]
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1080- 1081	976-995	890-900	805-810		[Misono1987] auf Basis von [Rocchiccioli1976]
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1081	984	892	794	595	[Southward1995] Zuordnung auf Basis von [Rocchiccioli1976]
$\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1081	983	890	801	596	[Southward1995] Zuordnung auf Basis von [Rocchiccioli1976]
$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1018	986	891	809	596	[Southward1995] Zuordnung auf Basis von [Rocchiccioli1976]

Die Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  wird der OH-Deformationsschwingung von adsorbiertem Wasser zugeordnet [Davydov2003]. Misono nennt zwei Banden im Bereich von  $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  die Wasser zugeordnet werden,  $1630\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $1720\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  [Misono1987]. Die Banden im Bereich von  $3600\text{-}3200$  und circa  $1610\text{ cm}^{-1}$  konnten von Furuta *et al.* mit Hilfe von Isotopenversuchen mit Deuterium dem Kristallwasser zugewiesen werden [Furuta1979]. Tsigdinos gibt die Bereiche für die Absorptionsbanden des Kristallwassers im Bereich von  $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  und um  $1600\text{ cm}^{-1}$  an [Tsigdinos1978]. Bei wasserfreien HPAs wird die Bande bei  $3200\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  nicht hydratisierten OH-Gruppen zugeordnet, die benachbarte HPA-Anionen verlinken ( $\text{O-H}^+\text{-O}$ ) [Micek2009].

Mittels DRIFTS können speziell Oberflächengruppen und ihre Veränderung durch Variation von verschiedenen Parametern, wie Temperatur oder Feedzusammensetzung, betrachtet werden. Dies ermöglicht es zum Beispiel eine Ab- oder Zunahme von Oberflächen OH-Gruppen in Abhängigkeit der Temperatur und bei unterschiedlichen Wasserkonzentrationen zu beobachten [Petzold2010].

*Krauβ*, der sich in seiner Dissertation mit DRIFTS-Untersuchungen an Heteropolysäure- und Mischoxid-Katalysatoren befasste, stellte die Keggin-spezifische-Banden-zuordnung folgendermaßen zusammen [Krauβ2000]:

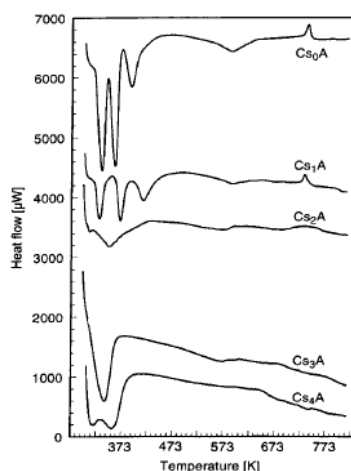
3447 cm <sup>-1</sup>	OH-Valenzschwingung ( $\nu(\text{O-H})$ ) von adsorbiertem Wasser oder über Wasserstoffbrückenbindung verbundene OH-Gruppen
3229 cm <sup>-1</sup>	$\nu(\text{O-H})$ von konstitutionellem Wasser oder Molybdänhydrat
2119 cm <sup>-1</sup>	Metall-Sauerstoff-Oberton- und Kombinationsschwingung ( $\nu(\text{M-O-M})$ )
2038 cm <sup>-1</sup>	$\nu(\text{M-O-M})$
1930 cm <sup>-1</sup>	$\nu(\text{M-O-M})$
1414 cm <sup>-1</sup>	OH-Deformationsschwingung ( $\delta(\text{O-H})$ ) von konstitutionellem Wasser oder Molybdänhydrat
1075 cm <sup>-1</sup>	P-O-Schwingung der Keggin-Einheit ( $\nu(\text{P-O})$ )
1031 cm <sup>-1</sup>	V=O-Schwingung von VO <sup>2+</sup> -Kationen ( $\nu(\text{V=O})$ )
1002 cm <sup>-1</sup>	M=O <sub>t</sub> -Schwingung der Keggin-Einheit ( $\nu(\text{M=O}_t)$ )
903 cm <sup>-1</sup>	M-O <sub>e</sub> -M-Schwingung der eckenverknüpften Keggin-Einheit ( $\nu(\text{M-O}_e\text{-M})$ )
840 cm <sup>-1</sup>	M-O <sub>b</sub> -M-Schwingung der kantenverknüpften Keggin-Einheit ( $\nu(\text{M-O}_b\text{-M})$ )

Hierbei erfolgt die Zuordnung der Banden laut *Krauβ* auf Basis folgender Literatur:

- OH-Banden [Mestl1996] und [Centeno1997]
- Oberton- und Kombinationsschwingungsbanden [Mestl1996], [Schraml1990] und [Centeno1997]
- Schwingungen des Keggin-Anions [Werner1996] und [Herzog1997]
- Vanadyl-Schwingung [Bergier1994]

#### *Untersuchungen zur Stabilität und zum Wasserausbau*

Eine weitere Charakterisierung der HPA erfolgt mittels TG/DTA bzw. DSC. Hierbei kann der Ausbau des Kristallwassers sowie des strukturellen Wassers beobachtet werden. Des Weiteren wird ein Anhaltspunkt für den Versalzungsgrad der HPA und die Temperatur für die vollständige Zersetzung in die Oxide erhalten. Die Temperaturbereiche, in denen Wasser den Feststoff verlässt, hängen dabei von vielen Faktoren, wie z.B. Zusammensetzung der HPA, Heizrate und Gasatmosphären-zusammensetzung, ab [Jentoft2003].



**Abb. 2-7:** DSC-Kurven von  $\text{Cs}_x\text{A}$ , wobei  $\text{A} = \text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$  [Berndt1998].

In **Abb. 2-7** ist das Zersetzungsverhalten verschiedener Cs-Salze der Heteropolysäure  $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$  auf Basis einer DSC-Analyse dargestellt. Die Kurven können in verschiedene Abschnitte eingeteilt werden: [Berndt1998]

- 27 - 177 °C                      Abgabe des Kristallwassers
- 217 - 367 °C                    Ausbau von konstitutionellem Wasser aus dem Festkörper
- 410 - 517 °C                    Zersetzung in die Oxide.

Höhere Temperaturbereiche für den zweistufigen Wasserausbau stellten *Hodnett et al.* für Mo- und W-HPAs mittels TPD fest. Die erste Stufe zwischen 150 und 200 °C wurde dem über Wasserstoffbrückenbindungen in die Struktur eingebauten Wasser zugeordnet und die zweite Stufe zwischen 350 und 500 °C der Deprotonierung der Säure mit dem Verlust von Sauerstoff aus dem Gitter. [Hodnett1984]

*Eguchi et al.* stellten mittels TG/DTA den Ausbau der Protonen in Form von Strukturwasser aus der reinen Mo-HPA im Bereich von 200-420 °C fest und einen exothermen Zersetzungspeak bei 420 °C. Weiterhin fanden sie heraus, dass der Anteil an konstitutionellem Wasser vom Reduktionsgrad abhängt, wobei die Reduktion in diesem Fall mit Wasserstoff stattfand. Somit verhalten sich die eingebrachten Protonen äquivalent den bereits vorhandenen. [Eguchi1983]

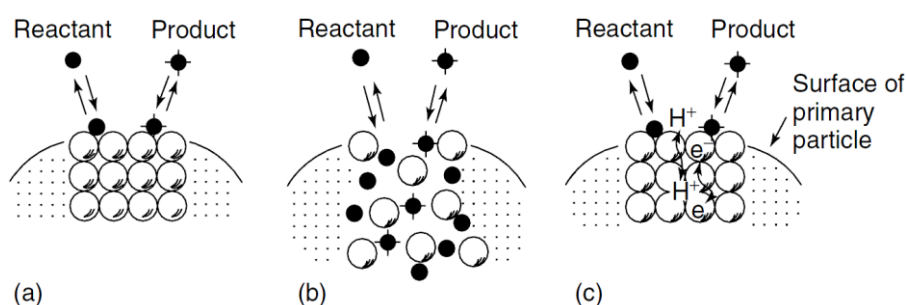
Für die Anhydrid-Spezies der  $\text{PVMo}_{11}$ -HPA konnte deren Stabilität bis 397 °C nachgewiesen werden [Herzog1993]. Für die reine Mo-HPA stellte *Tsigdinos* unabhängig von der Versalzung und dem Kristallwassergehalt fest, dass die HPA ab 400 °C nicht mehr stabil ist [Tsigdinos1974]. Daraus resultiert für Mo-HPA, dass dieser Katalysator für den dauerhaften Gebrauch über 400 °C nicht verwendbar ist. Dieses Erkenntnis war eine wichtige Voraussetzung, um die benötigten Methodenparameter (siehe **Kapitel 5.3**) für die kinetischen und mechanistischen Untersuchungen festlegen zu können.

## 2.5 HPAs in der Katalyse

Heteropolysäuren werden sowohl in der homogenen als auch in der heterogenen Katalyse verwendet. Erste industrielle Anwendung fanden HPA-Katalysatoren bereits 1972 zur Hydratisierung von Propen in der Flüssigphase. Die industrielle Verwendung von HPA als heterogener Katalysator bei der Partialoxidation von MAC zu MAS wurde erstmalig 1975 in einem Patent erwähnt. [Misono1993] Bis heute finden HPAs unter anderem für diese Reaktion industrielle Anwendung.

Auf Grund der molekularen „Designbarkeit“ der HPA-Katalysatoren in Hinsicht auf die Redox- und Säureeigenschaften, wie unter **Abschnitt 2.2** beschrieben, besitzen sie ein breites Anwendungsspektrum. Eine weitere Besonderheit der HPA-Katalysatoren ist, dass diese auf unterschiedliche Arten mit den Edukten reagieren können. Es wird zwischen *surface* und *bulk-type* unterschieden, wobei es zwei unterschiedliche Reaktionstypen mit Bulkbeteiligung gibt [Okuhara1981, Misono1988, Misono1991, Misono1993].

Wie in der klassischen heterogenen Katalyse findet im *surface-type* die Reaktion an der Oberfläche des Katalysators statt. Läuft die Katalyse nach *bulk(I)-type* ab, so wird der Reaktand an der Oberfläche adsorbiert und im Bulk umgesetzt. Bei dieser Art von Katalyse ist auch von einer Reaktion in der „pseudo-liquid-phase“ die Rede. Der dritte Reaktionstyp in der HPA-Katalyse ist der *bulk(II)-type*. Dieser stellt eine Mischung aus dem *surface-type* und dem *bulk(I)-type* dar. Die eigentliche Reaktion findet an der Oberfläche des Katalysators statt, sogenannte *redox-carrier* (Elektronen, Protonen oder Oxidionen) wandern jedoch durch den Bulk und können an der Oberfläche an der Reaktion teilnehmen. [Misono1993] Eine schematische Darstellung der drei Reaktionstypen ist in **Abb. 2-8** dargestellt [Misono1992].



**Abb. 2-8:** Grundtypen der Reaktionen an Heteropolyverbindungen, (a) *surface-type*, (b) *bulk(I)-type*, (c) *bulk(II)-type*. [Misono1992, Lee2008]

Zusätzlich zu diesen drei geläufigen Reaktionstypen gibt es außerdem einen weiteren Typ, den *bulk(III)-type*. Hierbei findet die Reaktion zwischen dem Reagenz auf der Katalysatoroberfläche und einem vom Bulk mit Protonen belieferten Reaktanden statt [Micek2009]. Im Weiteren wird auf die Reaktion von Methacrolein zu Methacrylsäure und den dafür verwendeten



---

Heteropolysäure-Katalysatoren eingegangen. Mizuno *et al.* postulierte für die Partialoxidation von MAC zu MAS als Reaktionstyp eine *surface-type reaction*. MAC adsorbiert demnach klassisch an der Oberfläche und wird dort oxidiert. [Mizuno1991] Es wird somit angenommen, dass kein direkter Austausch mit dem Bulk vorhanden ist.

Die heutigen HPA-Katalysatoren für diese Reaktion basieren auf der Molybdophosphorsäure ( $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ). Zur Steigerung der Performance der HPA-Katalysatoren können diese gezielt dotiert oder auch teilversalzt werden. Die Dotierung von HPAs kann verschiedenste Auswirkungen auf die Katalyseeigenschaften haben [Ai1982], so fördert beispielsweise Kupfer die Reoxidationsfähigkeit und durch Arsen wird der Katalysator reduzierbarer [Eguchi1990]. Doch die Dotierungskomponente mit dem bedeutendsten Einfluss ist Vanadium und wird deshalb in einem separaten Abschnitt (**Kapitel 2.7.1**) behandelt. Ein weiterer wichtiger Einflussparameter auf die HPA-Katalyse ist Wasser. Der Einfluss und die Wirkungen des Wassers werden in der Literatur kontrovers diskutiert. Nach den Einflüssen der Versalzung mit Cäsium und der Dotierung mit Vanadium und Wolfram wird daher auf den Wassereinfluss detaillierter eingegangen.

## 2.6 Teilversalzung mit Cäsium

Cäsiumsalze der HPA gehören zu den Salzen der Gruppe B und gelten wegen der hohen Oberflächen und der erhöhten thermischen Stabilität als besonders fähige Katalysatoren für die heterogene Partialoxidation von Methacrolein [Deußner1998, Mizuno1998]. Im Folgenden wird auf die Aspekte Acidität, Oberflächenvergrößerung, Stabilität und Selektivität im Zusammenhang mit der Cäsiumversalzung genauer eingegangen.

Die Acidität lässt sich, wie unter **Abschnitt 2.2** bereits erwähnt, über den Versalzungsgrad signifikant beeinflussen und spielt eine entscheidende Rolle in der HPA-Katalyse [Ai1981, Mizuno1991, Mizuno1998]. Bei der Acidität im Zusammenhang mit der Versalzung der HPA müssen zwei gegenläufige Effekte betrachtet werden: Eine zu starke Acidität, wie beispielsweise bei der freien HPA, verursacht eine ausgeprägte Adsorption von polaren Molekülen wie MAC, was zu einer Hinderung der Katalysator-Reoxidation führen kann. Bei einer vollständigen Versalzung der HPA findet hingegen keine C-H-Aktivierung mehr statt und somit kann die aktive Sauerstoffspezies des Keggin-Anions nicht mehr angreifen. Daraus resultiert ein optimaler Bereich der Versalzung beziehungsweise der Acidität. [Deußner1998]

Bei einer Teilversalzung sinkt die Gesamtanzahl der brønstedsauren Zentren, die Säurestärke der verbleibenden Protonen erhöht sich jedoch. [Essayem1995] Es kommt nicht mehr zu einer flächendeckenden Adsorption an der Katalysatoroberfläche durch polare Moleküle und gleichzeitig wird die C-H-Aktivierung verbessert [Deußner1998]. Des Weiteren wird durch die Metall-Kationen die Lewis-Acidität der HPA erhöht [Misono1987].

Für die teilversalzte HPA wird eine höhere Protonenleitfähigkeit postuliert. Der Anteil an Metall-Kationen muss so gewählt werden, dass die Bildung der Defektstrukturen immer noch möglich ist und trotzdem eine stabile Sekundärstruktur entsteht. [Black1987, Jentoft2003]

**Tabelle 2-2:** BET-Oberflächen von Phosphorwolframsäuren mit verschiedenen Cs-Anteilen. [Essayem1995]

Theoretische Zusammensetzung	Oberfläche / (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Cs <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	147
Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	138
Cs <sub>2</sub> H <sub>1</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	71
Cs <sub>2</sub> H <sub>1</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	72
Cs <sub>1</sub> H <sub>2</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	26
H <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	2

Neben der Acidität spielt auch die Katalysatoroberfläche eine Rolle. Eine Erhöhung des Versalzungsgrades durch Cäsium führt bei Phosphorwolframsäuren zu einer Vergrößerung der Katalysatoroberfläche (siehe **Tabelle 2-2**). Des Weiteren kommt es in diesem Fall zur Bildung von Ultramikro-, Mikro- und Mesoporen, was die vergrößerte Oberfläche im Vergleich zur freien Säure erklärt. [Essayem1995] Die Molybdophosphorsäure zeigte eine ähnliche Zunahme der Oberfläche mit steigendem Kaliumanteil [Black1987]. So lässt sich vermuten, dass eine höhere Versalzung der Molybdovanadophosphorsäure mit Cäsium ebenfalls zu einer größeren Katalysatoroberfläche und einem erhöhten Porenvolumen führt. Dies konnte *Deußner et al.* tendenziell bestätigen, jedoch wie in **Tabelle 2-3** zu sehen ist in deutlich geringerem Maße als in den zwei vorstehend erwähnten Arbeiten [Deußner1998].

**Tabelle 2-3:** BET-Oberfläche und Porenvolumen von Molybdän-HPAs mit und ohne Cäsiumversalzung [Deußner1998].

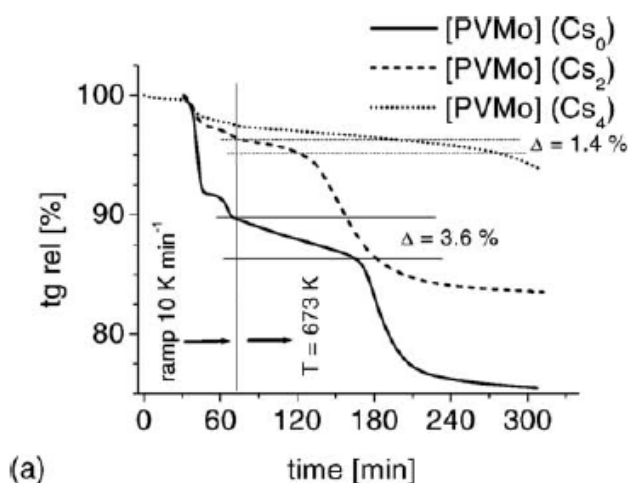
Katalysator	BET Oberfläche / (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Porenvolumen (Hg-Porosimetrie) / (ml g <sup>-1</sup> )
H <sub>3</sub> [PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	5,0	0,21
Cs <sub>1</sub> H <sub>2</sub> [PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	5,4	0,24
H <sub>4</sub> P[VMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	3,2	0,14
Cs <sub>1</sub> H <sub>3</sub> [PVMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	5,1	0,22
Cs <sub>1</sub> H <sub>4</sub> [PV <sub>2</sub> Mo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	2,4	0,26

Die Cs-Kationen werden analog der Protonen innerhalb des HPA-Netzwerks eingebaut. Die Kationen nehmen somit in der Sekundärstruktur die Position der Protonen bzw. *Zundel*-Kationen ein. [Brown1977, Kozhevnikov1995a, Kozhevnikov1995b] Unter Reaktionsbedingungen und erhöhter Temperatur (> 200 °C) kommt es jedoch zu Umlagerungsreaktionen. Verschiedene Untersuchungen an teilversalzten HPAs zeigten unter diesen Bedingungen das Ausbilden von mehrphasigen Kern-Schale-Geometrien. Den Kern bildet dabei das thermisch stabilere, vollständig versalzte HPA-Salz, welcher von einer Schale aus katalytisch aktiver, freier HPA umgeben ist. Dieser spezielle Aufbau, der an einen geträgerten Katalysator erinnert, führt zu einer höheren

Langlebigkeit. [Serwicka1989, Bruckman1990, Sasca2013] Möglicherweise trägt dieser Aufbau auch zu einer Stabilisierung von metastabilen und aktiven Phasen, die sich durch partielle Zersetzung bilden, bei [Jentoft2003]. Es hat sich gezeigt, dass die Präsenz von Cäsium zu einer teilweisen Stabilisierung der Zersetzungsprodukte von  $\text{PVMo}_{11}\text{-HPA}$  führt und die Kondensation zu Oxiden des Typs  $\text{MoO}_3$  verhindert [Mestl2001]. Auch Jentoft *et al.* postulieren, dass die Zersetzung der HPA und die Kondensation von Teilen des Keggin durch das Einbringen von Cäsium unterbunden werden [Jentoft2003].

Die oben beschriebene Umstrukturierung führt laut Black *et al.* zu einer Agglomeration des vollständig versalzten HPA-Salzes durch Zerfallsprodukte der freien HPA, was die Verringerung der Oberflächen von der  $\text{K}_3\text{-HPA}$  auf die  $\text{K}_0\text{-HPA}$  erklären soll. Zusätzlich vermutet er, dass die Mikroporen durch diese Zerfallsprodukte blockiert werden. [Black1987] Auch Häberle *et al.* postuliert eine Veränderung der Sekundärstruktur und eine dadurch bedingte Veränderung der Porenstruktur durch sukzessives Ersetzen der Protonen durch Cäsiumkationen [Haeberle1988].

Cs-Salze der HPA zeigen im Vergleich zur freien Säure eine höhere thermische Stabilität [Haeberle1988]. In Abb. 2-9 ist eine Stabilitätsuntersuchung mittels TG von Cs-HPAs unter reduzierender Atmosphäre zu sehen. Sie zeigt, dass die Stabilität der HPA mit dem Cs-Gehalt zunimmt. Jedoch gilt dies nicht für die Aktivität, das stabilste reine HPA-Salz ist nicht das aktivste. Die höchste Aktivität für die  $\text{PVMo}_{11}\text{-HPA}$  wurde mit zwei Cäsiumkationen ermittelt. [Jentoft2003] Für die Oxidehydrierung von *iso*-Buttersäure wurde eine Steigerung der Aktivität bis zu einem Cs-Anteil von bis zu drei Cäsiumkationen pro Keggin-Anion festgestellt, bei einem Cs-Anteil von mehr als drei kam es zu einem rapiden Abfall der Aktivität und Selektivität zu MAS. [Roch2000c]

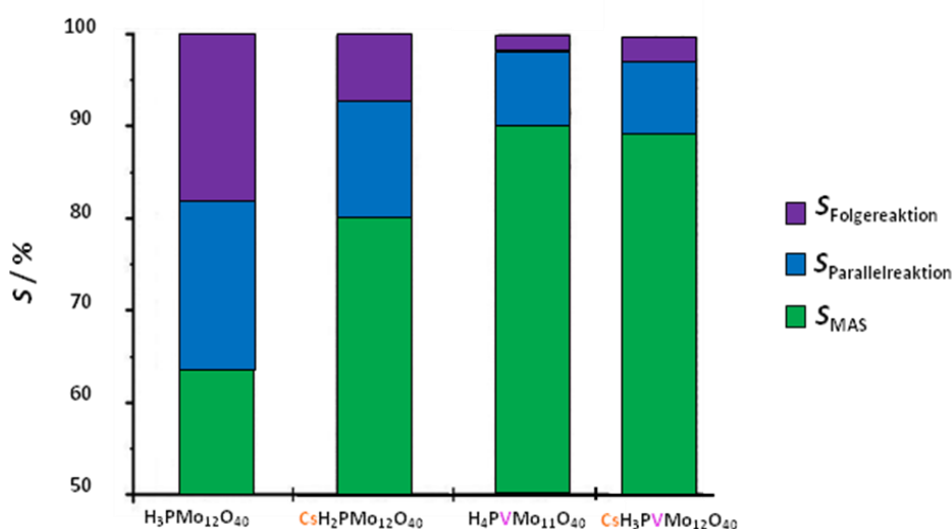


**Abb. 2-9:** Stabilitätsuntersuchungen von HPAs mit unterschiedlichem Cs-Anteil  $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ . TG-Messungen in reduzierender Atmosphäre ( $\text{H}_2 : \text{He} = 1 : 1$ ) mit einer Heizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  auf  $400^\circ\text{C}$  für 4 h. [Jentoft2003]

Zu den Beobachtungen in Hinblick auf die Struktur passen auch die Ergebnisse der Oxidation von Acetaldehyd an freien HPA auf Cs-Salz geträgert und teilversalzten Cs-HPA. Die freie HPA auf dem Cs-Salz aufgebracht erbrachte vergleichbare Ergebnisse wie die teilversaltzte Cs-HPA [Misono1991].

Die freie HPA weist also eine geringere Oberfläche sowie eine schlechtere Stabilität auf. Ferner spricht die hohe Acidität für eine gehinderte Reoxidation durch eine zu starke Adsorption von polaren Molekülen auf der Oberfläche. Dies deutet bereits darauf hin, dass auch die Performance der freien HPA schlechter sein sollte als die der teilversalzten. [Deußner1998]

Deußner *et al.* untersuchten verschiedene freie und versaltzte HPAs auf dem System MAC/MAS. Wie in **Abb. 2-10** zu sehen nimmt bei der Molybdophosphorsäure die Selektivität zu MAS zu, wenn ein Proton durch ein Cäsium-Kation ersetzt wird. Die Molybdovanadophosphorsäure zeigt keine weitere Steigerung der Selektivität zu MAS durch das Einbringen von Cäsium. [Deußner1998]



**Abb. 2-10:** Selektivitäten bei der Partialoxidation von MAC zu MAS an HPAs, reine Molybdophosphorsäure (**links**), mit Cäsium (**mitte links**), mit Vanadium ohne Cäsium (**mitte rechts**), mit Vanadium und Cäsium (**rechts**). [Deußner1998]

Ein Nachteil der Versalzung mit Cäsium könnte die Coke-Bildung sein. *Southward et al.* stellte diesbezüglich fest, dass Salze der Gruppe B sowohl Coke des Typs I (aliphatisch) und Typ II (aromatisch) bilden. Sie postulieren, dass der Coke Typ II zur Desaktivierung des Katalysators führt. [Southward1995] Zusammenfassend ist jedoch festzuhalten, dass Cäsium die Stabilität und die Katalysatoroberfläche erhöht und sich mit angepasstem Versalzungsgrad positiv auf die Acidität und somit auch positiv auf die Performance auswirkt. Die Teilversalzung der HPA stellt somit einen wichtigen Optimierungsschritt für den Katalysator dar und wird auch für den in dieser Arbeit verwendeten Katalysator berücksichtigt.

---

## 2.7 Dotierung der Molybdophosphorsäure

Eine der positiven Eigenschaften der Heteropolysäure ist die Designbarkeit auf der molekularen Ebene. So ist es beispielsweise möglich die Redoxeigenschaften der HPA durch die Dotierung des Keggin-Anions mit einer weiteren Metallspezies signifikant zu verändern. Durch den Einbau anderer Metallspezies (anderer Atomradius und/oder andere Oxidationszahl) wird die elektronische Struktur des Katalysators beeinflusst. Dies kann sich sowohl auf die Aktivität und Selektivität als auch auf die Stabilität auswirken.

### 2.7.1 Vanadiumdotierung

Vanadium ist ein wichtiges Dotierungselement der HPA-Katalysatoren. Es kann entweder im Keggin-Cluster direkt eingebaut oder als Vanadylkation vorliegen [Roch2000a]. Vanadium hat nicht nur einen Einfluss auf Acidität und Reoxidationspotential der HPA, sondern spielt auch eine wichtige Rolle bei der Ausbildung der Defektstrukturen und der Bildung der aktiven Spezies. Des Weiteren hat die Dotierung mit Vanadium einen signifikanten Einfluss auf das Selektivitäts- und Aktivitätsverhalten bei der MAC-Oxidation [Deußner1998]. Auf die einzelnen Aspekte der Vanadiumdotierung wird im Folgenden detaillierter eingegangen.

Generell bewirkt die Substitution von einem Molybdän- durch ein Vanadiumatom eine Steigerung der Gesamtladung des Anions von -3 auf -4 [Misono1987]. Vanadium kann die Oxidierbarkeit der  $\text{Mo}_{12}\text{P}$ -HPA zusätzlich erhöhen [Haeberle1988]. Die Lokalisierung der Elektronen am Vanadium könnte die Metall-Sauerstoffbindung schwächen, was zu einer erleichterten Abgabe von Sauerstoff an das Substrat, verbessertes Oxidationsvermögen, führen würde. Hiermit könnte laut *Deußner et al.* die bei zunehmender Substitution von Molybdän durch Vanadium verlangsamte Reoxidation, welche sie als Grund für die niedrigere katalytische Aktivität angeben, und die erhöhte Reaktionsrate der MAC-Oxidation erklärt werden. [Deußner1998] Deshalb ist eine zu hohe Dotierung mit Vanadium nicht erwünscht. Es zeigt sich ein Maximum im Oxidations-Reduktionspotential bei der Variation des Vanadiumanteils in der Molybdophosphorsäure bei der Substitution von einem Molybdän durch Vanadium [Akimoto1984].

Das Vanadium liegt nach der Präparation der dotierten HPA gleichmäßig verteilt im Keggin-Cluster vor [Roch2000a]. Es gibt kontroverse Erklärungsansätze zur Art der katalytisch aktiven Spezies und zur Position des Vanadiums darin. So postuliert *Bergier et al.*, dass Vanadium seine Rolle als aktives Zentrum für die Aktivierung von Kohlenwasserstoffen erfüllt, unabhängig davon an welcher Position es eingebaut ist. Dies untersuchte er an Molybdophosphorsäuren, bei denen zum einen Vanadium als Vanadylkation und zum anderen als Vanadium im Keggin-Cluster eingebaut wurde. [Bergier1994]

---

Weitere Untersuchungen ergaben jedoch, dass Defektstrukturen, sogenannte lakunäre Strukturen, als katalytisch aktive Spezies angesehen werden können [Casarini1993, Ilkenhans1995, Jenoft1996]. *Cadot et al.* konnten mittels  $V^{4+}$ -ESR feststellen, dass bei der Oxidehydrierung von Isobuttersäure Vanadium das Polyanion verlässt und als  $V^{4+}$ -Gegenkation zum teilreduzierten Polyoxomolybdophosphat fungiert. Bei der Untersuchung von  $VO^{2+}$ -HPAs wurde festgestellt, dass diese den Zustand des  $V^{4+}$ -Gegenkation nach der Reaktion gut wiedergeben. [Cadot1994] Mittels *In-situ*-DRIFTS-Messungen konnte die Existenz einer Vanadylspezies belegt werden [Herzog1994, Herzog1995]. Die aktive Phase der Molybdovanadophosphorsäuren kristallisiert isomorph zu undotierten Alkalisalz-HPAs [Ilkenhans1995]. Dies spricht für eine Besetzung der kationischen Positionen durch Vanadylkationen. *Ilkenhans et al.* konnten außerdem die lakunären Strukturen mittels Raman-Spektroskopie nachweisen [Ilkenhans1996a]. Die monosubstituierte HPA scheint sich unter Bildung eines  $VO^{2+}$ -Salz wieder in die  $M_{12}$ HPA (M: W, Mo) umzustrukturieren [Fournier1992]. Je nach Bedingungen verbleibt jedoch ein Teil des Vanadiums im Keggin-Anion [Mestl2001, Ressel2005].

Beim Ausheizen der  $PMo_{11}V$ -HPA bei 350 °C unter Sauerstoffatmosphäre wurden die Eliminierung von Vanadium aus dem Keggin-Anion und die Bildung von undefinierten polymeren und monomeren Vanadiumspezies festgestellt [Inumaru1998]. Durch Untersuchungen zum Einbau des Vanadiums in der Primär- und Sekundärstruktur von Molybdophosphorsäuren konnte gezeigt werden, dass Vanadium, das in der Sekundärstruktur als Kation vorliegt, während der katalytischen Reaktion mit dem Molybdän aus dem Keggin tauschen kann [Casarini1993]. Vanadium wird somit bei Reaktionsbedingungen aus dem Keggin-Anion ausgebaut und es bilden sich lakunäre Strukturen aus, wobei der Vorgang durch Reoxidation in Anwesenheit von Wasser rückgängig gemacht werden kann [Herzog1997].

Neuere Erkenntnisse zeigen, dass die Dehydratation der  $H_4[PVMo_{11}O_{40}]$  in Stickstoff bis 350 °C zu einer teilweisen Reduktion und zum Ausbau des Vanadiums aus dem Keggin, gefolgt von einer Wiederanlagerung an das Gitter von außen in quadratisch-pyramidaler Form führt. Es wird weiter postuliert, dass wasserfreie  $H_4[PVMo_{11}O_{40}]$  nur mit  $V^{5+}$  in der Keggeinheit stabil ist, nicht jedoch mit  $V^{4+}$ . *Brückner et al.* schlussfolgern aus den Untersuchungen für die Isobutanoxidation ein wahrscheinliches aktives Zentrum der Spezies  $O_4V^{4+/5+}=O$  an  $Mo^{6+}$  mit Sauerstoffbrücken gebunden. [Brückner2007]

Es konnte beobachtet werden, dass Vanadium den Aktivierungsprozess des HPA-Katalysators beschleunigt. Bei Langzeitmessungen zur Oxidehydrierung von Isobuten konnte festgestellt werden, dass eine HPA mit Vanadiumdotierung unter Reaktionsbedingungen eine deutlich schnellere Selektivitätssteigerung erfährt (**Abb. 2-11**). [Nair2010] Dies geht mit den Beobachtungen einher, dass sich das aktivere Vanadylsalz erst im Verlauf der Zeit ausbildet [Ilkenhans1995].

Vanadium dient somit als eine Art hemilabiler Füllstoff, der die Bildung der Defektstrukturen begünstigt und gleichzeitig, durch die Position in der Sekundärstruktur, die Defektstrukturen stabilisiert [Jentoft2003]. Vanadium hat auch einen signifikanten Einfluss auf die Restrukturierung der Keggeinheiten [Ilkenhans1995 und 1996a]. Demnach stellt Vanadium nicht nur einen elektronischen Promoter sondern auch einen Strukturpromoter dar [Ilkenhans1995].

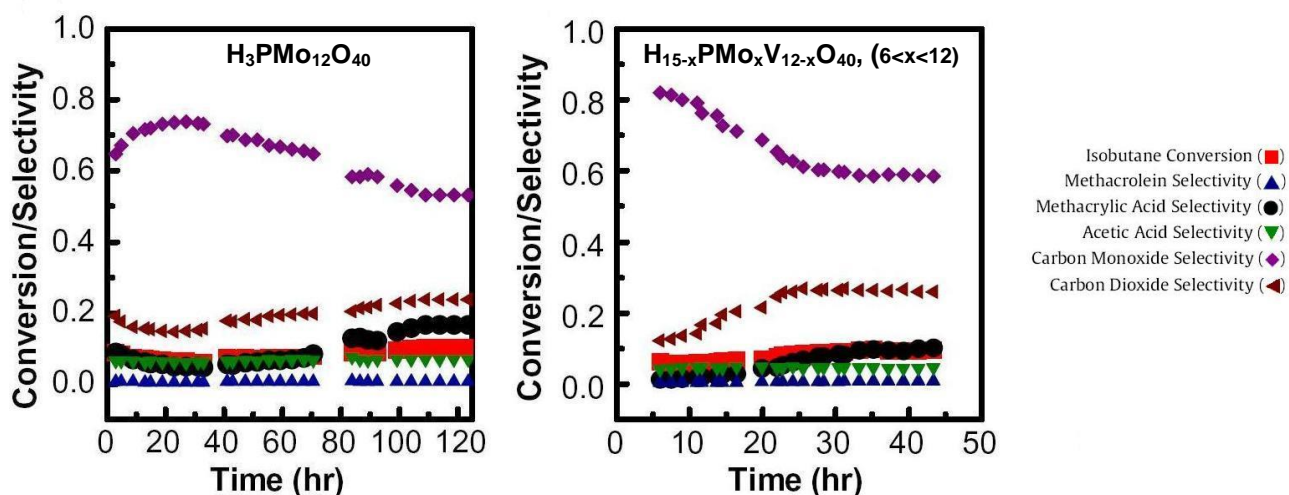


Abb. 2-11: Gegenüberstellung der Aktivierungsperiode von Molybdophosphorsäure ohne Vanadium (links) und mit Vanadium (rechts) bei der Oxydehydrierung von Isobuten. [Nair2010]

Dass Vanadium einen enormen Einfluss auf die Katalysatoraktivität und -selektivität hat, ist weithin bekannt. In verschiedenen Arbeiten wurde für den Fall, dass  $\text{Mo}^{6+}$  durch  $\text{V}^{5+}$  ersetzt wurde, eine gesteigerte Aktivität und Selektivität festgestellt [Mizuno1998]. Für das System MAC zu MAS zeigt *Deußner et al.* zum Beispiel, dass eine Vanadiumdotierung zu einer niedrigeren Aktivität, auf Grund der niedrigeren Reoxidationsrate, aber auch zu einer signifikant gesteigerten Selektivität, wie in Abb. 2-10 zu sehen, führt [Deußner1998]. Außerdem zeigen *Deußner et al.* eine deutlich herabgesetzte Folgereaktion von MAS bei vanadiumhaltigen HPAs [Deußner1996a]. Für die Reaktion zu MAS ausgehend von Isobutan wurde festgestellt, dass die vanadiumdotierte HPA bei höheren Umsätzen eine signifikant höhere Selektivität als die reine Mo-HPA aufweist. Dies wurde auf eine langsamere Totaloxidation von MAC und MAS an der  $\text{PMo}_{11}\text{V}$ -HPA zurückgeführt. [Inumaru1998] *Roch et al.* stellten hingegen für die Oxidehydrierung von Isobuttersäure sowohl eine signifikante Steigerung der Selektivität zu MAS als auch der Aktivität durch Vanadium fest [Roch2000b].

Auf Grund der entscheidenden Rolle des Vanadiums auf die HPA-Katalyse ist eine Dotierung der Molybdophosphorsäure unabdingbar. Ein gutes Verhältnis von Mo zu V liegt bei 11:1 [Akimoto1984], somit steht in dieser Arbeit im Weiteren die Molybdovanadophosphorsäure mit diesem Mo/V-Verhältnis im Fokus.

---

### 2.7.2 Wolframdotierung

Ein großer Nachteil der HPA-Katalysatoren und speziell der dotierten Molybdophosphorsäuren ist deren geringe Langzeitstabilität. Bei den HPAs mit Wolfram als Hauptbestandteil ist bekannt, dass diese wesentlich stabiler und acider sind, jedoch auch ein geringeres Oxidationsvermögen besitzen [Misono1987, Kozhevnikov1983]. Ein weiterer Aspekt, der eine Untersuchung der Wolframdotierung nahelegt, ist der Einfluss des Wolframs auf das Mo/V-Mischoxidsystem(MOX), das für die Partialoxidation von Acrolein zur Acrylsäure eingesetzt wird. Da MOX und HPA artverwandte Systeme sind, könnte eine Dotierung der HPA einen ähnlichen Effekt bewirken. Deshalb wird im Folgenden kurz auf den Wolframeinfluss auf Mo/V-MOX-Katalysatoren und die bisherige, diesbezügliche Forschung auf dem HPA-Sektor eingegangen.

Beim Mischoxidsystem konnte ein positiver Effekt des Wolframs auf die Katalysatorperformance festgestellt werden. Dieser liegt zum einen an der Funktion des Wolframs als Strukturpromoter und zum anderen konnte *Kunert* zeigen, dass Wolfram zusätzlich einen positiven Effekt auf die Partialoxidation von Acrolein ausübt. Die  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_x\text{O}_y$ -Variationen wiesen neben einer erhöhten thermischen Stabilität generell eine gesteigerte Performance bei der Acroleinoxidation auf. [Kunert2003, Endres2007]

Die reine W-HPA ist für die MAC-Oxidation wenig interessant. Die  $\text{PW}_{12}$ -HPA ist basischer als die  $\text{PMo}_{12}$ -HPA. Somit kommt es zu einer stärkeren Komplexbildung zwischen Polyanion und Reaktand bzw. Intermediat [Misono1987]. Dies müsste zu einer stärkeren Totaloxidationsneigung und somit zu einer schlechteren Selektivität zu MAS führen, was von *Konishi et al.* durch Messungen an Mo-HPAs mit variiertem Wolframanteil bestätigt wird. Die Selektivität zu MAS nimmt für ein Mo/W-Verhältnis von 10:2 und 6:6 nur geringfügig ab und fällt bei den Verhältnissen 2:10 und 0:12 schlagartig ab. Der Umsatz von MAC ist von der Dotierung ebenfalls beeinflusst und nimmt mit zunehmendem Wolframanteil ab. [Konishi1982] Die reine W-HPA hat ein niedrigeres Redoxpotential als die Mo-HPA, jedoch wird postuliert, dass eine gemischte HPA  $\text{PMo}_6\text{W}_6$  ein ähnliches Redoxpotential wie die reine Mo-HPA aufweist [Katamura1981]. Für die Reduzierbarkeit gilt jedoch eine drastische Abnahme bei Erhöhung des Wolframanteils [Akimoto1984].

In der Arbeit von *Marchal et al.* zur Dotierung von Molybdophosphorsäuren mit Wolfram wird für eine Wolframdotierung von eins bis drei eine ähnliche thermische Stabilität und eine vergleichbare Redox-eigenschaft wie bei der reinen Molybdophosphorsäure beobachtet, wobei eine Erhöhung der Brønstedacidität mit der Erhöhung des Wolframanteils in diesem Bereich beobachtet wird. Für die Oxidehydrierung von *iso*-Buttersäure zu MAS zeigt die Dotierung einen Einbruch der Oxidationsaktivität und eine Zunahme der Säurestärke bereits bei geringen Wolframanteilen. Es wird ein Wolframeinfluss auf den Elektronentransfer zwischen den Keggin-Einheiten oder auf die Sauerstoffstabilität vermutet [Marchal1993]



---

Zwar scheint eine Dotierung mit Wolfram den Umsatz und die Selektivität etwas zu reduzieren, doch eine Stabilitätserhöhung würde eine enorme Verbesserung des Modellkatalysators darstellen. Ein mögliches Optimum von Stabilität und Selektivitäts-/Aktivitätsverhalten ist denkbar. Deshalb wird im Rahmen der Modellkatalysatorermittlung in dieser Arbeit eine Variation des Wolframanteils vorgenommen und die Katalysatoren entsprechend untersucht.

## 2.8 Wassereinfluss auf die HPA-Katalyse

Der Einfluss des Wassers auf die HPA-Katalyse und den Festkörper wurde in der Vergangenheit kontrovers diskutiert und verschiedene positive aber auch vereinzelte negative Einflüsse postuliert. Allgemein betrachtet, beeinflusst das Wasser im Katalysator sowohl die physikalisch-chemischen Eigenschaften wie Acidität und Sorptionsfähigkeit [Micek2009] als auch die Stabilität und Kinetik. In diesem Abschnitt soll ein Überblick über den Einfluss des Wassers auf die HPA und die katalytischen Eigenschaften der HPA gegeben werden.

### 2.8.1.1 Einfluss auf die Kinetik

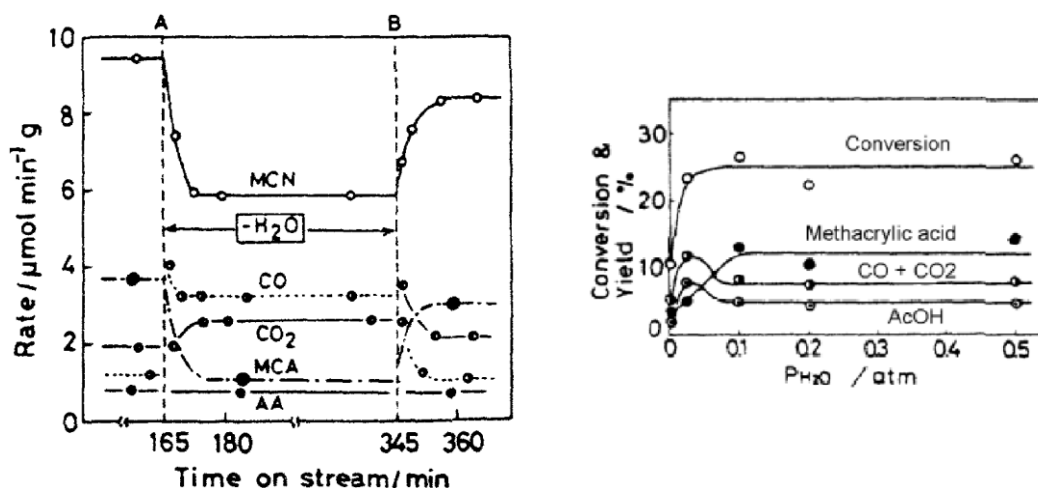
Die meisten Oxidationsreaktionen unter Verwendung von HPA-Katalysatoren finden bei Wasseranwesenheit statt. Jedoch ist der Einfluss des Wassers auf die Aktivität unterschiedlich. Reaktionen wie die Isomerisierung von 1-Buten, die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd oder die Zersetzung von Essigsäure zu CO werden durch eine Erhöhung des Wasseranteils gehemmt. Bei Reaktionen wie beispielsweise der Oxidation von Butadien zu Maleinsäureanhydrid oder der Oxidation von Crotonaldehyd zu Furan bewirkt ein steigender Wasseranteil das Gegenteil, die Aktivität steigt. Für die Reaktion Methacrolein zu Methacrylsäure kann *Ai* keine eindeutige Tendenz erkennen. [Ai1981]

Eine erhöhte Aktivität des Katalysators bei Erhöhung des Wasseranteils stellten *Ernst et al.* und *Watzenberger et al.* bei ihren Untersuchungen fest [Watzenberger1992, Ernst1987]. Zusätzlich wurde eine bei höheren Wasseranteilen wieder abnehmende Ausbeute ermittelt, wobei die Ausbeuteminderung bei höheren Wasseranteilen auf einer Behinderung der Reaktion durch Oberflächenadsorbate bedingt sein soll [Watzenberger1992].

Zur Veranschaulichung sind in **Abb. 2-12 (links)** die Ergebnisse eines Tauschexperiments von Wasserdampf gegen Stickstoff an  $H_3[PMo_{12}O_{40}]$  bei 300 °C für die MAC-Oxidation dargestellt. Vor dem Sprung liegt neben Sauerstoff und MAC auch Wasser im Feed vor, dann erfolgt der Austausch von Wasser gegen Stickstoff als Inertgas und nach einer längeren Reaktionsphase unter diesen Bedingungen der Rücksprung auf die Startparameter. Die **Abb. 2-12 (links)** zeigt bei Wasserabwesenheit eine herabgesetzte Verbrauchsgeschwindigkeit an MAC und Bildungsgeschwindigkeit von MAS (in diesem Fall als MCA bezeichnet). Die Totaloxidationsprodukte

CO und CO<sub>2</sub> zeigen eine erhöhte Bildungsgeschwindigkeit und die Bildungsgeschwindigkeit der Essigsäure (in diesem Fall als AA bezeichnet) bleibt in diesem Versuch konstant. Nach dem Rücksprung steigen die Geschwindigkeiten für MAC und MAS wieder an und die von CO und CO<sub>2</sub> fallen wieder ab. CO erreicht dabei als einzige Komponente wieder den Startwert, für MAC und MAS liegen die Werte unterhalb des Startwerts und für CO<sub>2</sub> darüber. *Konishi et al.* deutet dies als eine irreversible Desaktivierung durch die Wasserabwesenheit. [Konishi1982] Auch *Kim et al.* führten ein solches Sprungexperiment durch und erzielten vergleichbare Ergebnisse [Kim1985]. Direkt bei dem Rücksprung ist in **Abb. 2-12 (links)** auffällig, dass ein Peak für die CO<sub>2</sub>-Bildungsgeschwindigkeit auftritt, dies könnte auf ein kurzzeitiges Abbrennen einer Cokeschicht hindeuten. Des Weiteren wäre es denkbar, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten im weiteren Verlauf wieder angleichen, da nach dem Rücksprung im Vergleich zu den Messzeiten vorher relativ kurz gemessen wurde.

*Marosi et al.* stellten ebenfalls fest, dass Wasserdampf einen prägnanten Effekt auf Aktivität und Selektivität hat. Mit abnehmendem Wasseranteil sinkt Aktivität und Selektivität bis hin zur Wasserabwesenheit, bei der ein immenser Abfall von insgesamt 28 % an Aktivität und 18 % an Selektivität festgestellt wurde. Nach dem Wiedereinschalten von Wasser erreichte die Aktivität und Selektivität jedoch nach 6 h wieder die Ausgangswerte. Eine Veränderung der Bulkstruktur während der Wasservariation wurde nicht beobachtet. [Marosi2000a]



**Abb. 2-12:** Tauschexperiment von Wasserdampf gegen Stickstoff, Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen bei der Methacroleinoxidation an  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  bei 300 °C gegen die Zeit (MCN: MAC, MCA: MAS, AA: ES) (**links**), Abhängigkeit des Umsatzes und der Ausbeute von der Wasserdampfkonzentration (AcOH: ES) (**rechts**). [Konishi1982]

Die Abhängigkeit des Umsatzes an MAC und der Ausbeuten an MAS, ES und CO/CO<sub>2</sub> von der Wasserdampfkonzentration ist in **Abb. 2-12 (rechts)** abgebildet. Bei Wasseranwesenheit in der Gasphase sind ein erhöhter Umsatz und eine erhöhte Ausbeute an MAS zu erkennen. Die Ausbeuten der Totaloxidaionsprodukte und der Essigsäure durchlaufen bei niedrigen Wasserdampfpartialdrücken

---

von  $< 0,1$  bar ein lokales Maximum und nehmen danach Werte unterhalb der MAS-Ausbeute an. Die Ausbeuten nehmen ab einem Wasserpartialdruck von 0,1 bar einen relativ konstanten Verlauf an. Der Bereich bis 0,1 bar scheint somit am interessantesten und den größten Einfluss zu zeigen. [Konishi1982] Für den Bereich von 0,2-0,8 bar führten auch *Kim et al.* Experimente durch und kamen ebenfalls zu dem Schluss, dass in diesem Variationsbereich kein signifikanter Wassereinfluss auf Umsatz und Selektivität vorhanden ist [Kim1985]. In den Arbeiten von *Deußner* und *Weidman* gab es Anzeichen für einen optimalen Bereich, da ausgehend von einem Wasserdampfpartialdruck von 0,63 bar bei Erhöhung dessen auf 3,7 bar eine schlechtere Aktivität und Selektivität beobachtet wurde und ohne Wasser die Aktivität und Selektivität am schlechtesten waren. [Weidmann1992, Deußner1992] Dies bestätigte sich bei einer Reaktionstemperatur von 280 °C, hierbei waren deutlich erhöhte MAC-Verbrauchsgeschwindigkeiten für  $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,72$  bar im Vergleich zu  $p_{\text{H}_2\text{O}}=1,38$  bar festzustellen. Bei 320 °C konnte bei MAC-Partialdrücken von kleiner 0,3 bar kein Unterschied mehr zwischen den Messungen mit 0,72 bar und 1,38 bar Wasserdampf festgestellt werden und bei MAC-Partialdrücken von größer drei verhielt es sich genau gegenläufig zur Messung bei 280 °C. [Deußner1996b] Somit scheint die Reaktionstemperatur einen Einfluss auf die optimale Wasserdampfkonzentration zu haben.

*Ernst et al.* postulieren drei verschiedene Arten von Zentren und sind der Meinung, so die Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität mit dem Wasseranteil korrelieren zu können [Ernst1987]. Eine weitere mögliche Erklärung ist eine durch Wasserdampf auftretende Bulkbeteiligung an der Katalyse und eine dadurch bedingte indirekte Vergrößerung der Oberfläche [Mizuno1991, Sakata1980]. Die Interaktion zwischen Wasser und  $\text{PMo}_{12}$  findet sehr schnell statt, sie erfolgt viel schneller als die Aufnahme von  $\text{H}_2$  [Katamura1981].

Das Wasser schnell seinen Sauerstoff mit der HPA tauscht konnte mit Isotopenversuchen kombiniert mit IR-Spektroskopie aufgezeigt werden. Der Tausch zwischen Wasser und HPA ist dabei viel größer als zwischen  $\text{O}_2$  oder  $\text{CO}_2$  und HPA. Bemerkenswert ist auch, dass Wasser seinen Sauerstoff überall in die HPA einbaut, außer um das Heteroatom ( $\text{O}_x$ ). [Sakata1980]

Mittels ESR wurde nachgewiesen, dass Wasser dazu tendierte Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche wieder aufzufüllen [Serwicka1987], folglich sollte auch das Auffüllen von Sauerstoffleerstellen im Bulk durch Wasser möglich sein. *Konishi et al.* stellten fest, dass Wasser die Reoxidation beschleunigt [Konishi1982]. *Watzenberger et al.* postulieren jedoch im Gegensatz dazu, dass Wasser keinen Einfluss auf die Reoxidation haben soll [Watzenberger1992].

### 2.8.1.2 Einfluss auf Stabilität und Aktivierung

Bereits 1979 wurde der stabilisierende Einfluss des Wassers auf die Keggin-Einheit (Primärstruktur) und die durch Wasser ermöglichte, einfachere Restrukturierung der Sekundärstruktur festgestellt [Furuta1979]. Laut *Mestl et al.* stabilisiert Wasser die Defektstrukturen, jedoch nicht die

---

intakte Keggin-Struktur, im Gegenteil Wasser scheint die Hydrolyse des Keggin-Anions zu fördern [Mestl2001]. Auch *Fournier et al.* stellten mittels IR-Untersuchungen die stabilisierende Wirkung des Wassers auf die Anhydridform der Keggin-Struktur und eine regenerative Wirkung fest [Fournier1992]. Der Vanadiumausbau, bei dem die Defektstrukturen erhalten werden, lässt sich durch Reoxidation in Anwesenheit von Wasser weitgehend rückgängig machen [Herzog1997]. So scheint Wasserdampf als lokales Hydrothermalsynthese-Medium für zersetzte Teile des Aktivmaterials zu dienen und diese dadurch wiederherzustellen [Jentoft2003]. Des Weiteren stellten *Ilkenhans et al.* fest, dass Wasser die reversible Restrukturierung in die intakten Keggin-Strukturen unterstützt [Ilkenhans1996].

Auch bei der Ausbildung des katalytisch aktiven Vanadylsalzes der HPA spielt Wasser eine Rolle. So stellten *Ilkenhans et al.* einen direkten Zusammenhang zwischen dem Ausbau des konstitutionellen Wassers und der Ausbildung des Vanadylsalzes fest. Des Weiteren postulieren sie die Ausbildung der oxidischen Zersetzungsprodukte nach dem vollständigen Ausbau des konstitutionellen Wassers. [Ilkenhans1995].

*Ilkenhans et al.* vermuten, dass bei Wasseranwesenheit im Feed eine Wasserhülle um das Keggin-Anion an der katalytischen Reaktion beteiligt sein könnte [Ilkenhans1995], auch *Hundal et al.* zeigt die Anwesenheit einer solchen Wasserhülle um die HPA auf [Hundal2009].

### **2.8.1.3 Einfluss auf Ad- und Desorption sowie Desaktivierung**

*Serwicka* postuliert eine beschleunigte Desorption von chemisorbierten Acroleinspezies an HPAs durch Wasserdampf. Wasserdampf führt hierbei zur Hydroxylierung der Oberfläche, die dann die benötigten Protonen zur Desorption der Acrylsäure liefern [Serwicka1987]. *Serwicka* führt die aktivitätssteigernde Wirkung des Wasserdampfes auf die Acroleinoxidation auf die erhöhte Desorption zurück.

Die bei Wasserabwesenheit eintretende Ablagerung von organischen Komponenten kann durch die Zugabe von Wasser zum Feed verhindert werden. Außerdem wird die durch die Bildung von flüchtigen Mo-Spezies erhaltene Langzeitdesaktivierung ebenfalls durch Wasser herabgesetzt, kann aber nicht vollständig inhibiert werden. [Watzenberger1991]

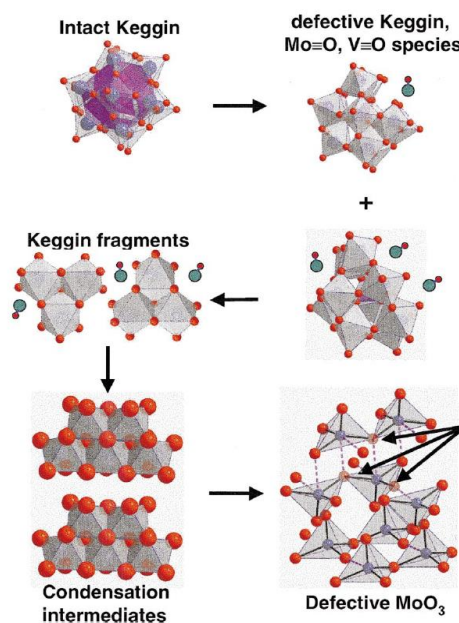
Es wird ferner über einen negativen Einfluss des Wassers diskutiert, so wird vermutet, dass es über die Bindung der Protonen mit Wasser über Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Blockade von ankommenden Sorbaten führen könnte [Moffat1985]. Auch *Weismantel et al.* gehen bei den kinetischen Betrachtungen von durch adsorbiertes Wasser blockierten, aktiven Zentren aus [Weismantel1996].

Es ist also von zwei gegenläufigen Einflüssen die Rede, einem positiven und einem negativen Effekt des Wassers. Für das System IBS zu MAS wird beispielsweise postuliert, dass Wasser die Adsorption von IBS verhindert und gleichzeitig die Desorption von IBS und MAS erhöht. [Watzenberger1992]

## 2.9 Aktive Phase/Ausbildung der Defektstrukturen und Desaktivierung

Die Art der aktiven Spezies und deren Ausbildung wurden mehrfach auf verschiedene Weise untersucht und kontrovers diskutiert. *Mestl et al.* untersuchte beispielsweise mittels Raman-Spektroskopie die thermisch und chemisch induzierten strukturellen Transformationen von HPAs, die sich von  $\text{H}_4[\text{VMo}_{11}\text{PO}_{40}]$  ableiten. Diese Untersuchungen zeigen, dass die Keggin-Anionenstruktur instabil gegenüber Temperaturerhöhung und Wasserverlust ist. Es wird vermutet, dass nicht die Keggin-Struktur die katalytisch aktive Spezies darstellt sondern die sogenannte lakunäre Spezies. Ein Modell für die strukturelle Reorganisation bis hin zum desaktivierten Katalysator ist in **Abb. 2-13** dargestellt. [Mestl2001]

Mittels TG- und XRD-Untersuchungen stellen *Marosi et al.* ebenfalls fest, dass es unter Reaktionsbedingungen zu einer Restrukturierung des Keggin-Anions kommt. Die Restrukturierung führt zu reduzierten HPA-Anionen, welche die letzte Spezies in einer Reihe von katalytisch-aktiven und thermisch-stabilen Verbindungen darstellt. Nach weiterer Reduktion folgt die Zersetzung zu  $\text{MoO}_3$ , dies gilt sowohl für Reinsäuren als auch Cs-Salze der HPA. [Marosi2003]



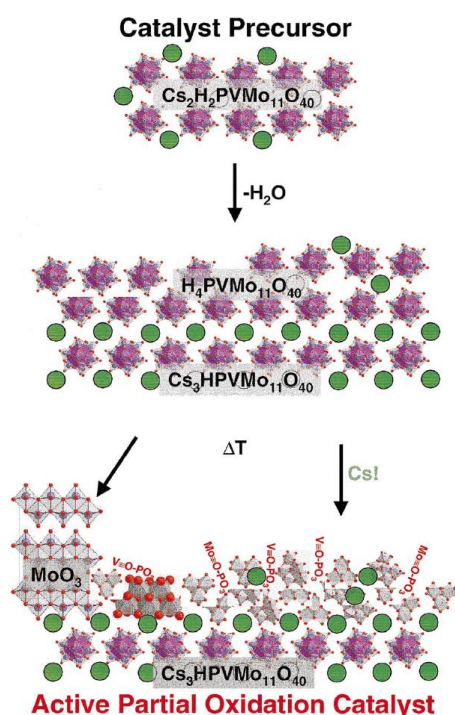
**Abb. 2-13:** Modell der strukturellen Reorganisation vom intakten Keggin bis hin zum desaktivierten Katalysator ( $\text{MoO}_3$ ) (grün-rote Doppelkugeln stehen für  $\text{Mo=O}$  oder  $\text{V=O}$ ). [Mestl2001]

Wie bereits unter **Abschnitt 2.7.1** erwähnt, spielt Vanadium eine wichtige Rolle bei der Ausbildung der Defektstrukturen, aber auch Molybdän kann aus dem Kegginanion ausgebaut werden, um die Defektstrukturen zu bilden. Der aktive Katalysator zeichnet sich dann durch die Präsenz von Mo im intrakristallinen Porensystem aus [Marosi2000a, Wienold2003]. Ein gängiges Bild der aktiven Phase der Molybdovanadophosphorsäuren ist ein Vanadylsalz mit defekten Keggin-Anionclustern

[Fournier1992, Ilkenhans1995 und 1996a, Herzog1997, Mestl2001, Jentoft2003]. *Ilkenhans et al.* postulieren außerdem, dass es sich hierbei um die wasserfreie Form handelt [Ilkenhans1995]. *Melsheimer et al.* detektierten ebenfalls, nach dem Ausbau des Kristallwassers, die bei Reaktionsbedingungen ausgebildeten Defektstrukturen. Des Weiteren postulieren sie die Anlagerung der Protonen an den bindenden Sauerstoff der reduzierten Spezies nach dem Ausbau des Kristallwassers. [Melsheimer2002] Dies steht entgegengesetzt zu den von *Kozhevnikov* postulierten terminalen Sauerstoffen als Protonierungszentren [Kozhevnikov1995b]. In den Arbeiten von *Brückner et. al* wird, wie bereits in **Abschnitt 2.7.1** beschrieben, ein anderes, aktives Zentrum in Form von  $O_4V^{4+/5+}=O$  mit Sauerstoffbrücken an  $Mo^{6+}$  gebunden postuliert [Brückner2007]. Zu einem Ausbau von  $MO_x$  ( $M=V$  oder  $Mo$ ) aus dem Keggin bei niedrigeren Temperaturen soll eine Vorbehandlung der HPA mit MAS führen, außerdem soll diese Vorbehandlung höhere Umsätze und bessere MAS Selektivitäten hervorrufen [Filimonov2009].

Die metastabilen Defektstrukturen oligomerisieren und bilden dadurch die eigentliche aktive Phase [Jentoft2003]. Auch *Nair et al.* konnten die Ausbildung sogenannter Zwillingsstrukturen, welche für die aktive Phase gehalten werden, bei der Reaktion von MAC zu MAS nachweisen [Nair2010].

Die aktive Phase liegt bei Cs-versalzten HPAs auf einem stabilen Cs-Salz der HPA vor [Mestl2001]. Die Säure auf der Oberfläche des vollversalzten Kerns wird stabilisiert [Serwicka1989, Bruckman1990]. *Bruckman et al.* vermutet ein Hexahydrat der jeweiligen freien Säure auf der Oberfläche [Bruckman1990].

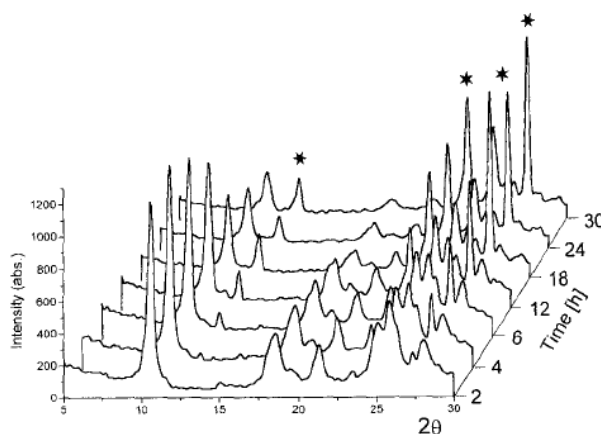


**Abb. 2-14:** Schema zur Bildung der aktiven HPA-Phase ausgehend von der  $Cs_2$ HPA über die Bildung von stabilem  $Cs_3$ -Salz mit einer Schicht aus Molybdänsauerstoffoligomeren, in denen die postulierten aktiven Molybdyl- und Vanadylphosphate verteilt sind (grüne Kugeln: Cäsium-Kationen). [Mestl2001]

Die zwei Hauptgründe für die Desaktivierung sind bei diesem Katalysatorsystem die Vercokung [Southward1995] und die Zersetzung des Keggin-Clusters in die Oxide und die damit verbundene Bildung des weniger aktiven bzw. inaktiven  $\text{MoO}_3$  [Marosi2003, Nair2010]. *Southward et al.* konnte zeigen, dass der Coke Typ II, wobei es sich um aromatischen Coke handelt, für die Desaktivierung verantwortlich ist. An den Salzen der Gruppe B, zu denen Cäsium-HPAs gehören, bildeten sich bei den Untersuchungen immer beide Cokeablagerungstypen, somit auch der problematische Typ II. [Southward1995] Die Desaktivierung durch Ablagerung von organischen Komponenten tritt bei Wasserabwesenheit auf, kann jedoch durch die Zugabe von Wasser zum Feed verhindert werden [Watzenberger1991]. Auch *Brückner et al.* stellte eine teilweise Desaktivierung durch Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen fest [Brückner2007].

Die Langzeitdesaktivierung entsteht durch die Bildung von flüchtigen Mo-Spezies. Deren Bildung wird ebenfalls durch Wasser herabgesetzt, kann aber nicht vollständig aufgehalten werden. Bei einer Sättigung der Gasphase durch die flüchtige Mo-Spezies werden ein gleichbleibender Mo-Gehalt des Katalysators und eine stabile HPA postuliert. [Watzenberger1991]

Die Stabilität des Keggin ist abhängig von der Ladung und dem Redoxzustand. Bei einer höheren Ladung werden mehr Wassermoleküle zwischen den Keggineinheiten benötigt, um diese zu stabilisieren. [Wang1995] Die Zersetzung bzw. der Ausbau des  $\text{MoO}_3$  steht außerdem mit der Oxidationsreaktion von MAC in Zusammenhang. Unter Reaktionsbedingungen wird Mo aus der Keggin-Einheit ausgebaut, wobei unterhalb von  $320^\circ\text{C}$  fast keine Bildung von  $\text{MoO}_3$  auftritt. [Marosi2000a] *Haeberle et al.* postulierte eine Desaktivierung der HPA durch den Ausbau des Molybdäns mit gleichzeitigem Zusammenbruch des Keggin [Haeberle1988]. Spätere Studien zu den Defektstrukturen zeigen jedoch, dass dies nicht sofort der Fall ist [Mestl2001, Ilkenhans1995 und 1996a, Jentoft2003]. Die Desaktivierung des Katalysators unter Reaktionsbedingungen kann durch die Bildung des  $\text{MoO}_3$  nachverfolgt werden, wie in **Abb. 2-15** zu sehen ist.



**Abb. 2-15:** XRDs der aktiven Phase des Katalysators  $\text{H}_4[\text{Mo}_{11}\text{VPO}_{40}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$  während der Oxidehydrierung von IBS zu MAS bei 550 K. Die Reflexe des Zersetzungsprodukts  $\text{MoO}_3$  sind mit Sternen gekennzeichnet. [Herzog1994]

---

## 2.10 Mechanistische und Kinetische Aspekte

Der Mechanismus der Katalyse von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäure-Katalysatoren ist bis heute nicht vollständig erschlossen. Es gibt verschiedene mechanistische Ansätze für dieses und artverwandte Systeme wie beispielsweise Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren. In diesem Abschnitt soll eine Übersicht über die bisherigen Kenntnisse bezüglich der Mechanismen für das System Methacrolein zu Methacrylsäure sowie für das einfachere Homologe, Acrolein, als auch für die Isobutanoxidation zu MAS und den kinetischen Aspekten gegeben werden. Neben der Katalyse mittels Heteropolysäuren werden auch relevante Aspekte aus der Mo/V/W-Mischoxid-Katalyse aufgezeigt.

### 2.10.1 HPA-Katalysemechanismen

Für die Partialoxidation von MAC an HPAs konnte gezeigt werden, dass es sich dabei um einen *Mars-van-Krevelen-Mechanismus* handelt [Deußner1998]. Im Folgenden wird zuerst auf den Reduktions- und Oxidationsmechanismus der HPA eingegangen und dann auf Mechanismusvorschläge für die katalytische Reaktion der verschiedenen ungesättigten Aldehyde.

#### 2.10.1.1 Reduktions- und Oxidationsmechanismus

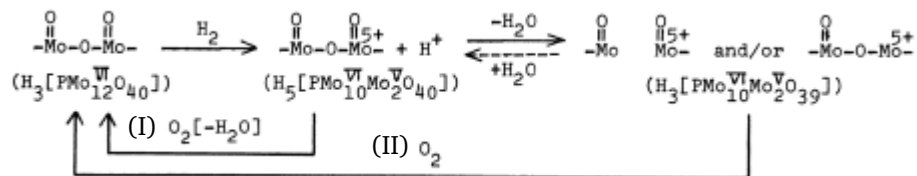
Der Reoxidationsmechanismus der HPA ist bislang noch nicht vollständig verstanden. Zum einen wird von einer Dissoziation von  $O_2$  an  $Mo^{+5}$  und einen daran anschließenden Einbau des Sauerstoffs ausgegangen und zum anderen deuten Isotopenexperimente darauf hin, dass Wasser ebenfalls Sauerstoff in die Kegginstruktur einbauen kann. Dabei kann das Wassermolekül auf Grund seiner geringen Größe durch den Bulk diffundieren und es erfolgt ein schneller Sauerstoffaustausch. [Sakata1980] Der Reduktionsgrad stellt außerdem einen entscheidenden Parameter für die Kinetik der Reaktion dar, eine Abhängigkeit der Selektivität zu MAS vom Reduktionsgrad wurde festgestellt [Eguchi1988].

Wird die HPA mit Wasserstoff reduziert, so findet die Reduktion nicht nur an der Oberfläche sondern auch in den Poren und im Bulk statt. Der Katalysator wird gleichmäßig reduziert. Bei Molekülen wie beispielsweise MAC läuft die Reduktion bevorzugt an der Oberfläche ab. Bis zu einem Grad der Reduktion  $red$  (Elektron/Anion) von  $red=4$  werden bindende Sauerstoffatome  $O_b$  reduziert, bei höherem Reduktionsgrad  $red>4$  auch terminale Sauerstoffatome  $O_t$ . [Eguchi1983] Eine Beteiligung der zentralen Sauerstoffatome  $O_x$  wurde von *Tsuneki et al.* ausgeschlossen [Tsuneki1978]. Auch in weiteren Arbeiten wurde eine Beteiligung der terminalen, aber vorwiegend der bindenden Sauerstoffatome, am Redoxzyklus festgestellt. [Tsuneki1978, Selyama1985] Laut *Eguchi et al.* sind nur die bindenden Sauerstoffatome aktiv. Die  $O_b$ -Bindung spaltet sich als erste bzw. am einfachsten. [Eguchi1988] Auch *Ernst et al.* vermutet die Bildung von MAS an den bindenden



Sauerstoffen. Er geht außerdem von drei verschiedenen Zentren aus, die unterschiedlich von Wasser beeinflusst werden. [Ernst1987]

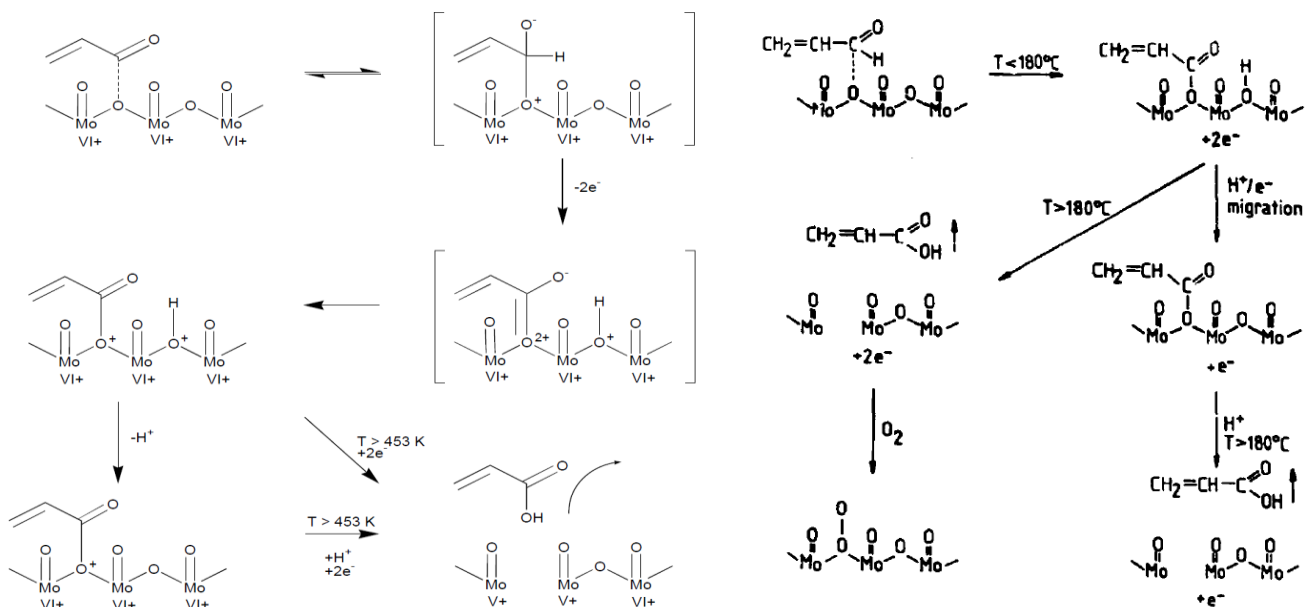
In **Abb. 2-16** ist der Redoxzyklus für die  $\text{PMo}_{12}\text{-HPA}$  abgebildet [Katamura1981, Misonono1987]. Der Redoxzyklus I ist reversibel und am schnellsten, der Redoxzyklus II dominiert bei hohen Temperaturen und einer starken Reduktion, ist ebenfalls schnell und in der Nähe der Oberfläche bei niedrigem Reduktionsgrad reversibel. Bei hohen Temperaturen und einer zu starken Reduktion ist der Zyklus II irreversibel. [Misono1987]



**Abb. 2-16:** Redoxzyklus der  $\text{PMo}_{12}\text{-HPA}$ . [Katamura1981]

### 2.10.1.2 Acrolein zu Acrylsäure an HPA-Katalysatoren

*Serwicka et al.* untersuchten den Mechanismus der Oxidation von ACR zur ACS an der Heteropolysäure  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  mittels ESR und IR und postulierten auf Grund ihrer Ergebnisse den unter **Abb. 2-17 links** gezeigten von *Fehlings* graphisch dargestellten Mechanismus [Serwicka1987, Fehlings2000]. *Goodenough* untersuchte ebenfalls diesen Katalysemechanismus und postulierte einen sehr ähnlichen in **Abb. 2-17 rechts** dargestellten Mechanismus [Goodenough1988].

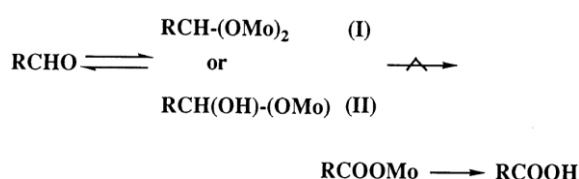


**Abb. 2-17:** Mechanismus der Acroleinoxidation an HPAs (**links**) [Fehlings2000 auf Basis von Serwicka1987] und (**rechts**) [Goodenough1988].

Als erstes erfolgt eine Physisorption von Acrolein an einem Mo-O-Mo verbrückten Sauerstoffatom. Es folgt die dissoziative Chemisorption, bei der ein Proton und zwei Elektronen an die Keggin-Einheit übertragen werden. Mit der Desorption der Acrylsäure schließt sich der Katalysezyklus für die Partialoxidation des Aldehyds. Die bindenden Sauerstoffatome werden als die an der Reaktion beteiligte Sauerstoffspezies postuliert. [Serwicka1987, Goodenough1988]

### 2.10.1.3 Methacrolein zu Methacrylsäure an HPA-Katalysatoren

In **Abb. 2-18** ist das von *Mizuno et al.* postulierte Reaktionsschema für die Partialoxidation von MAC an HPAs zu sehen [Mizuno1991]. Es handelt sich bei der Reaktion von MAC zu MAS um ein gängiges Beispiel einer *surface-type*-Reaktion [Komaya1983, Mizuno1991]. Das Oxidationsvermögen der Katalysatoroberfläche bestimmt dabei die katalytische Aktivität. Die Reaktion wird durch die Brønsted-Säurezentren katalysiert und läuft nach *Mizuno et al.* über eines der in **Abb. 2-18** dargestellten Intermediate, Acetal (I) Hemiacetal (II), ab. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt dieser Reaktion wird die Bildung des Methacrylats durch Oxidehydrierung postuliert. [Mizuno1991] *Deußner* bestätigt diesen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für hohe Sauerstoffpartialdrücke, bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken wird die Reoxidation zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion [Deußner1998].



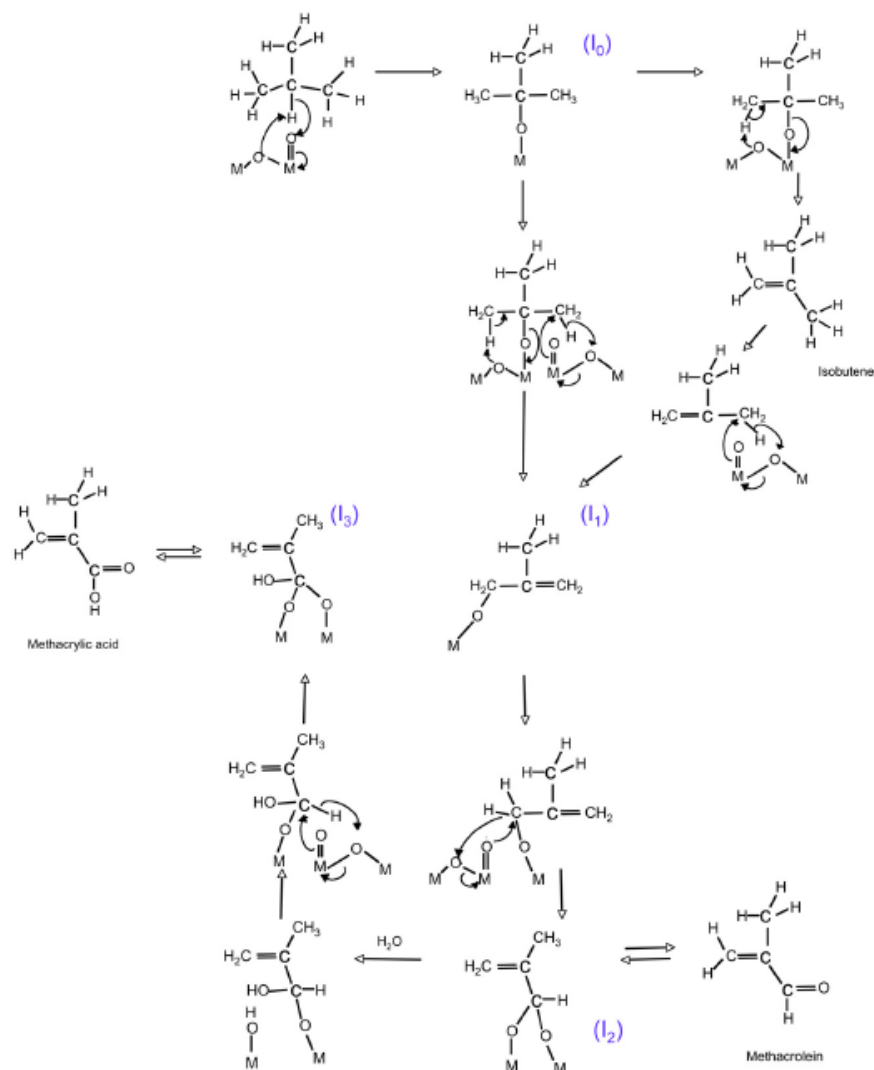
**Abb. 2-18:** Reaktionsschema für die Reaktion Methacrolein zu Methacrylsäure an HPAs [Mizuno1991].

Die Protonen scheinen bei dieser Katalyse eine entscheidende Rolle zu spielen. Es gibt verschiedene Arbeiten zur Lage und zum Verhalten der Protonen in der HPA. So wurde beispielsweise von *Hodnett* postuliert, dass das Proton in der Anhydrid-Spezies sich an einen Gittersauerstoff bindet und somit die anderen Sauerstoffatome als Zentren für die partielle Reduktion der Säure fungieren können [Hodnett1985]. *Kozhevnikov* postuliert terminale Sauerstoffatome als Protonierungszentren [Kozhevnikov1995b] und laut *Melsheimer et al.* setzen sich die Protonen nach dem Ausbau des Kristallwassers an den bindenden Sauerstoff der reduzierten Spezies [Melsheimer2002].

*Konishi et al.* vermutet eine Beteiligung des Gittersauerstoffs oder des Sauerstoffs aus dem Wasser bei der Reaktion MAC zu MAS [Konishi1982]. *Misono* konnte unter reduzierenden Bedingungen anhand von Pulsexperimenten zeigen, dass Sauerstoffatome aus dem Bulk der HPA ausgebaut werden können und somit nicht nur Sauerstoffatome, die sich an der Oberfläche befinden, für die Reaktion zur Verfügung stehen [Misono1981].

Marosi *et al.* interpretierten aus ihren Ergebnissen, dass bei Reaktionsbedingungen MAC-Moleküle in das intrakristalline Porensystem der HPA eindringen und eine Art Flüssigphase an der Katalyse teilnimmt. [Marosi2000b] Die Experimente wurden jedoch mit Wasser im Feed durchgeführt, somit könnten die Ergebnisse auch indirekt aus der Beteiligung des Wassers resultieren. Wasser kann dazu führen, dass sich eine *surface-type*-Reaktion wie eine *bulk-type*-Reaktion verhält [Mizuno1990]. Wasser kann in den Bulk diffundieren und dort agieren. So wurde mit Wasser im Feed ein schneller Austausch des Sauerstoffs zwischen Wasser und 12-Molybdophosphorsäure entdeckt. [Sakata1980]

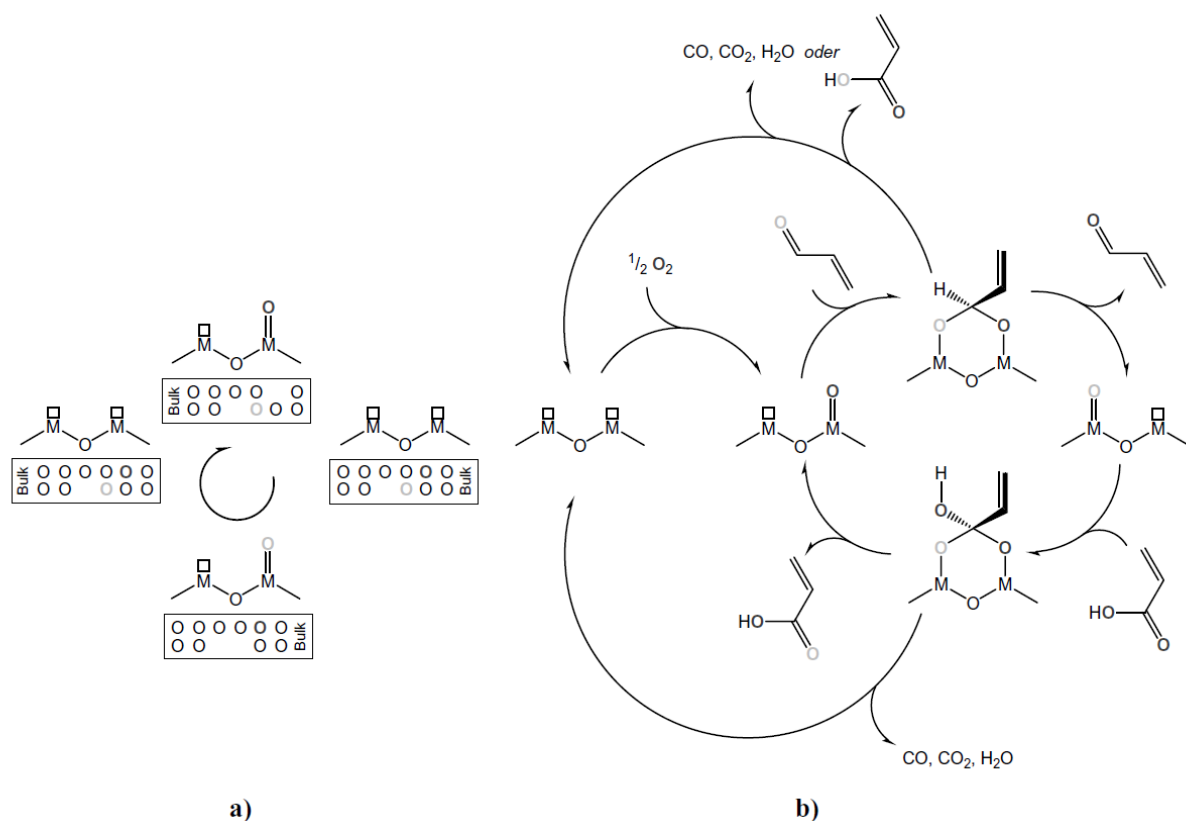
Für die *iso*-Butanoxidation bis hin zur MAS an versalzten Molybdophosphorsäuren ist in **Abb. 2-19** ein postulierter Mechanismusvorschlag dargestellt [Huynh2009]. Busca *et al.* und Huynh *et al.* gehen in ihren Mechanismusvorschlägen analog zum Mechanismusvorschlag von Endres für das System ACR/ACS an MOX-Katalysatoren (**Abb. 2-21**) über ein acetalisches Intermediat bei der Katalyse des Aldehyds zur Säure. Jedoch gehen beide davon aus, dass die terminalen-Sauerstoffatome direkt die Adsorptionsplätze für den Aldehyd darstellen und nicht wie von Endres postuliert die OH-Gruppen.



**Abb. 2-19:** Mechanismusvorschlag für die *iso*-Butanoxidation zu Methacrylsäure. [Huynh2009]

## 2.10.2 Mo/V/W-Mischoxid-Katalysemechanismen (Acrolein zu Acrylsäure)

Am System ACR/ACS an Mischoxid-Katalysatoren ist in den vergangenen Jahren ein enormer Fortschritt in der Aufklärung des Katalysemechanismus gelungen. *Kunert* ermittelte in seiner Dissertation ein Mo/V/W-System, welches als Benchmarkkatalysator für die ACR-Oxidation geeignet war. An diesem wurde eine detaillierte Charakterisierung und kinetische Untersuchung durchgeführt [Kunert2003]. Für dieses System gelang es *Kampe* einen ersten fundierten Mechanismusvorschlag aufzustellen (siehe **Abb. 2-20**).



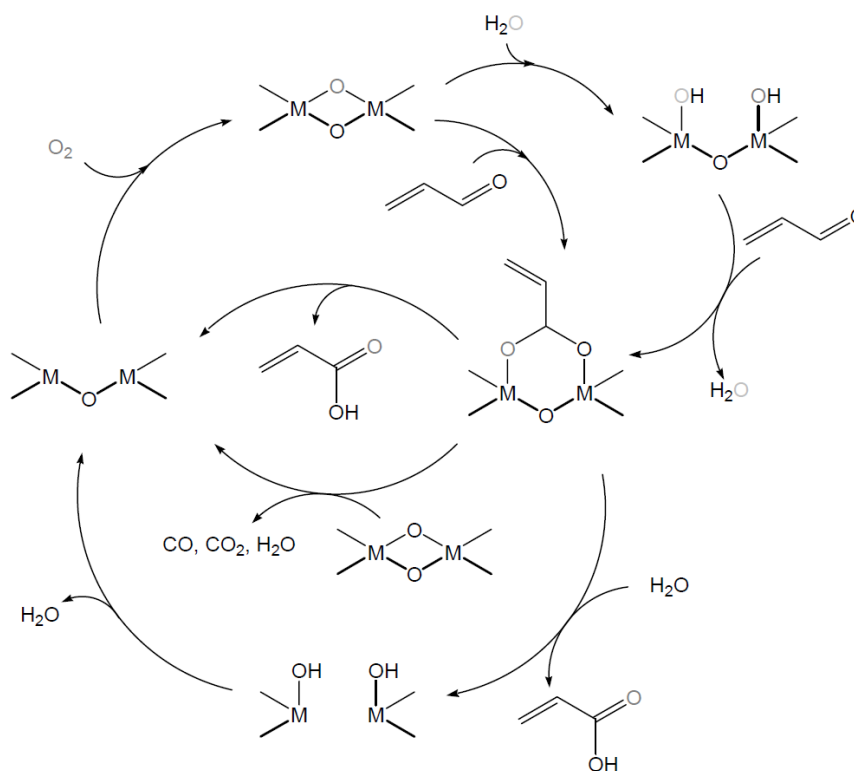
**Abb. 2-20:** Überblick des Katalysezyklus der Acroleinoxidation. Sauerstofftransfer zwischen Bulk und Aktivzentren an der Oberfläche (a) und die anschließenden Folgereaktionen (b). [Kampe2007, Drochner2011]

Mit Hilfe von SSITKA-Messungen gelang es *Kampe* Erkenntnisse zu den Oberflächenintermediaten und zur Beteiligung des Bulksauerstoffs zu erhalten. Die Isotopenverteilung lieferte einen ersten Anhaltspunkt für eine Beteiligung des Bulksauerstoffs. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Aktivität des Katalysators und der Fähigkeit des Katalysators, Bulksauerstoff für die Oxidation bereitzustellen, wurde festgestellt. *Kampe* zeigt auf, dass genügend Leerstellen für die Dynamik des Sauerstofftransports vorhanden sein müssen und eine Dotierung mit Wolfram eine signifikante Erhöhung der O-Dynamik bewirkt. Außerdem konnten SSITKA-Experimente ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht von Acrolein und Acrylsäure nachweisen. Das Acrolein chemisorbiert an der Katalysatoroberfläche und tauscht den Sauerstoff aus. Eine Verifizierung dieser Modellvorstellung

erfolgte mittels kinetischer Modellierung. Zum anpassen des kinetischen Modells musste eine Beteiligung des Bulksauerstoffs an der Reaktion berücksichtigt werden, ohne Bulk-beteiligung war ein Fit nicht möglich. [Kampe2007]

Wasser beeinflusst die Performance von Mischoxiddkatalysatoren, genauso wie die HPA-Katalysatoren, enorm. Deshalb erfolgten spezielle Untersuchungen zum Wassereinfluss auf die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure. Eine Erhöhung des Umsatzes, der Selektivität zu ACS und somit auch der Ausbeute an ACS wurden festgestellt. Außerdem ist das Ausbeutemaximum zu niedrigeren Temperaturen verschoben. [Endres2009, Jekewitz2012a]

Endres stellte fest, dass der Wassereinfluss wesentlich mit der Adsorption von Wasser auf der Katalysatoroberfläche zusammenhängt. Hierbei bilden sich an der Oberfläche des Katalysators OH-Gruppen aus, die zum einen Ankerplätze darstellen und zum anderen für die Bildung eines Oberflächenacetals verantwortlich sein sollen. Laut Endres stellt eine acetalische Zwischenstufe sehr wahrscheinlich das wichtigste Intermediat der Reaktion von Acrolein zu Acrylsäure dar. Ihre Ergebnisse wurden durch eine mathematische Modellierung gestützt. Zusammenfassend ergibt sich hieraus das in **Abb. 2-21** dargestellte Reaktionsschema. [Endres2009]



**Abb. 2-21:** Einfluss von Wasser auf die Reaktionsschritte der Oxidation von Acrolein an der Mischoxiddkatalysatoroberfläche. [Endres2009]

---

Mit Hilfe der vorangehend beschriebenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Anlagerung des ACR nicht an Oberflächen-Sauerstoffatomen, wie von *Serwicka* postuliert, sondern an Oberflächen-OH-Gruppen stattfindet. Ob das auch für die HPA-Katalysatoren der Fall sein könnte, ist in dieser Arbeit zu klären. Auch ein acetalisches Intermediat wäre dann für den Fall der MAC-Oxidation an HPAs denkbar.

### 2.10.3 Vergleichende Aspekte der MOX- und HPA-Katalyse von ACR und MAC

Ein wichtiger Unterschied ist die unterschiedliche Affinität der Produkte an den Katalysatoren und die Interaktion der Edukte mit den Katalysatoren. Bei der Untersuchung der Oberflächenadsorbate an HPA- und MOX-Katalysatoren mittels DRIFTS konnte *Krauß* eine stärkere Adsorption der Methacrylsäure im Vergleich zur Acrylsäure feststellen [Krauß2002]. Zu dieser Erkenntnis kamen auch *Petzoldt* und *Böhnke* in ihren Dissertationen [Petzoldt1999, Böhnke2000]. Die MAS desorbiert schlechter von der HPA als ACS [Emig1988].

An Mo/V-Mischoxiden wurde mittels  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Experimenten festgestellt, dass der Carbonylsauerstoff von beiden Aldehyden mit dem Sauerstoff aus dem Katalysator tauscht. Der Aldehyd kann anschließend desorbieren und wieder readsorbieren, um weiter zu reagieren. Des Weiteren aktiviert Acrolein den Katalysatorsauerstoff von MOX-Katalysatoren leichter als Methacrolein. Bei der HPA  $\text{H}_2\text{Cs}_2[\text{Mo}_{11}\text{PVO}_{40}]$  ist dies nicht der Fall. Hier wird der Katalysator von allen vier Sondenmolekülen (ACR, MAC, ACS und MAS) gleichermaßen reduziert. [Krauß2000] Somit müssten für die Umsätze dieser Moleküle ähnliche Raten gelten.

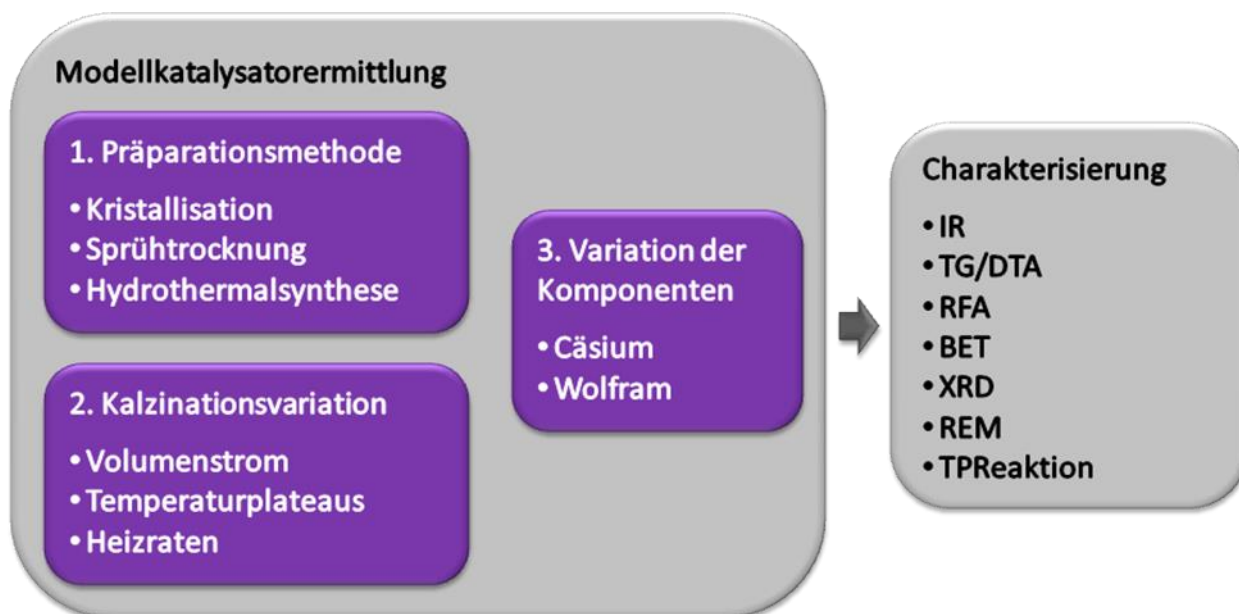
Beide Systeme sind artverwand und zeigen gewisse Ähnlichkeiten in ihren Katalyseeigenschaften, jedoch auch Unterschiede, die verstanden werden müssen, um in Zukunft ein stabiles Mischoxidsystem auf die Anwendung als Katalysator für die Reaktion MAC zu MAS adaptieren zu können. Doch vorerst stellt die HPA das geeignetere System für diese Reaktion dar und wird auch großtechnisch eingesetzt. Deshalb gilt es nun als ersten Schritt dieses System vollständig zu verstehen und einen tieferen Einblick in den Mechanismus zu erhalten.

### 3 Strategie und Versuchsplanung

In dieser Arbeit soll die Kinetik und der Mechanismus der HPA-Katalyse für die Partialoxidation von MAC zu MAS untersucht und der Wassereinfluss geklärt werden. Hierfür wird ein geeignetes Modellkatalysatorsystem und gezielte Untersuchungsmethoden benötigt. Im Weiteren wird eine grobe Struktur der Strategie und Versuchsplanung, die in dieser Arbeit verfolgt wird, aufgezeigt.

#### 3.1 Modellkatalysatorermittlung

Zu Beginn dieser Arbeit werden eine vereinfachte Katalysatorzusammensetzung und dessen Präparation ermittelt. Um die Fragestellung zu untersuchen, sollte es sich bei den Modellkatalysatoren um vereinfachte Zusammensetzungen mit einer hohen Aktivität und Selektivität zu MAS handeln. Ein weiterer zu berücksichtigender Punkt ist die Stabilität des Katalysators. Es wird ein gewisses Maß an Langzeitstabilität benötigt, damit längere Versuchsreihen und Stresstests bewältigt werden können. Da dem Wasser eine wichtige Rolle bei der HPA-Katalyse zukommt, sind unterschiedliche Anteile an konstitutionellem Wasser im Katalysator durch Variation des Versalzungsgrads von Interesse. Eine Übersicht des Vorgehens und der variierten Parameter ist in **Abb. 3-1** dargestellt.



**Abb. 3-1:** Übersicht der Arbeitspakete bei der Modellkatalysatorermittlung und der Charakterisierungsmethoden.

Um eine Aussage über die bei der Präparation erhaltenen Katalysatoren treffen zu können, wird die Performance des Katalysators mittels TPReaktion ermittelt und eine Charakterisierung mittels IR, TG/DTA, RFA, BET, XRD und REM durchgeführt. Anhand dieser Ergebnisse werden dann zwei Katalysatorsysteme mit unterschiedlichem Versalzungsgrad, einer ausreichenden Langzeitstabilität und einer guten Performance als Modellkatalysatoren ausgewählt.

---

## 3.2 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse ermöglicht es einen Einblick in den Ausbau des konstitutionellen Wassers und die Zersetzung in die Oxide zu erhalten. Neben den TG/DTA-Untersuchungen zur standardmäßigen Charakterisierung der HPA sollen Untersuchungen zum Ausbau des konstitutionellen Wassers bei unterschiedlichen Wasseranteilen in der Gasphase stattfinden. Hierbei wird neben der Starttemperatur des Ausbaus von strukturellem Wasser auch die Massenabnahme und die Zersetzung in die Oxide betrachtet. Dadurch soll ein Einblick in die Wechselwirkungen des konstitutionellen Wassers mit dem zugeführten Wasser erhalten werden.

## 3.3 DRIFTS-Messungen

Die DRIFT-Spektroskopie ist eine spezielle Art der IR-Spektroskopie. Sie ermöglicht unter *in-* oder *ex-situ* Bedingungen einen Einblick in die Veränderungen des Katalysators. Mit Hilfe dieser Methode soll sowohl der Syntheserfolg unter Standardbedingungen als auch die Veränderung des Katalysators, insbesondere der Oberflächen-OH-Gruppen, bei verschiedenen Temperaturen als auch Wasserkonzentrationen untersucht werden.

## 3.4 TPReaktions-Experimente

Die temperaturprogrammierte Reaktion, kurz TPReaktion, ist eine Methode zur Untersuchung des Einflusses eines Katalysators auf ein Reaktionsgemisch in Funktion einer konstant steigenden Temperatur. Während der gesamten Messung wird der Produktstrom, in diesem Fall *online* mittels Massenspektrometer (MS), detektiert.

Mit Hilfe von TPReaktions-Versuchen können schnell Aussagen über die Performance des Katalysators in einem weiten Temperaturbereich erhalten werden. Deshalb wird neben den standardmäßigen Performance-Tests der Einfluss des Wassers auf die Reaktion mit dieser Methode untersucht. Der Wassergehalt kann hierbei in allen Abschnitten der TPReaktions-Zyklen oder nur in gezielten Zeitphasen, wie zum Beispiel der oxidativen Behandlungsphase mit Sauerstoff (im Weiteren Reoxidation genannt), variiert werden.

Ein weiterer Anwendungsbereich der TPReaktion liegt in mechanistischen Untersuchungen mit unterschiedlichen Sondenmolekülen. Neben Methacrolein soll auch Acrolein und Methacrylsäure eingesetzt werden, um wesentliche Unterschiede zwischen den beiden Substraten ACR und MAC und den Einfluss der Methylgruppe auf den Katalysevorgang zu betrachten.



---

### 3.5 SSITKA-Experimente

SSITKA steht für *Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis*, diese Methode zur transienten Untersuchung von heterogenen Katalysatoren unter stationären *in-situ* Bedingungen basiert auf den Arbeiten von *J. Happel*, *C.O. Bennett* und *P. Biloen* [Happel1978, Bennett1982, Biloen1983]. Im Prinzip handelt es sich hierbei um eine Verdrängungsmarkierung bei der eine Komponente durch das Isotopologe ausgetauscht wird. Durch die zeitaufgelöste Detektion der isotonenmarkierten und -unmarkierten Komponenten kann ein detaillierterer Einblick in die mechanistischen Abläufe erhalten werden.

Um einen genaueren Einblick in das Ein- und Ausbauverhalten des Sauerstoffs und die Beteiligung von Wasser am Mechanismus des MAC/MAS-Systems zu untersuchen erfolgen die nachstehenden SSITKA-Messungen:

- $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA ohne  $\text{H}_2^{16}\text{O}$
- $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit  $\text{H}_2^{16}\text{O}$
- $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA

Die verschiedenen SSITKA-Messungen erfolgen alle bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und bei mindestens einer niedrigen Temperatur (globaler Umsatz gleich null). Des Weiteren werden vergleichende  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen mit dem nächstniedrigeren Homologen Acrolein durchgeführt.

### 3.6 Desorptionsversuche

Es gibt verschiedene Arten von Desorptionsversuchen. Zum einen die konzentrationsprogrammierten (CP)- und zum anderen die temperaturprogrammierten (TP)-Desorptionsversuche. Mittels CP-Desorptionen kann die Desorption eines Moleküls bei verschiedenen Feedzusammensetzungen untersucht werden, wohingegen bei TP-Desorptionen gemessen wird, ob die Desorption von der Temperatur abhängt und ab welcher Temperatur diese erfolgt. Um den Einfluss des Wassers auf die Desorption der Methacrylsäure zu untersuchen werden sowohl CP- als auch TP-Desorptionsversuche bei verschiedenen Feedzusammensetzungen mit unterschiedlichem Wasseranteil durchgeführt.

---

## 4 Experimentelles – Katalysatorpräparation und Charakterisierung

---

### 4.1 Katalysatorpräparation

Heteropolysäuren werden herkömmlicherweise in der Industrie mittels Sprühtrocknung [BASF1998] oder Kristallisation [BASF1989, BASF1991] und anschließender Kalzination hergestellt. Da sich bei MOX-Katalysatoren gezeigt hat, dass die Hydrothermalsynthese eine vielversprechende Synthesemethode darstellt [BASF2012], wird dieses Verfahren ebenfalls zur Herstellung der HPA-Katalysatoren verwendet.

Die Versuchsaufbauten und -durchführungen der einzelnen Präparationsmethoden werden im Folgenden erläutert. Die verwendeten Chemikalien der verschiedenen Präparationsansätze sowie die genauen Einwaagen der einzelnen Präparationsansätze sind im Anhang in **Abschnitt 11.1** und **11.2** zu entnehmen.

#### 4.1.1 Kristallisation

Die Kristallisation benötigt nur einen geringen apparativen Aufwand zur Herstellung von HPA-Katalysatoren. Ein Becherglas mit magnetisch gerührter Heizplatte reicht hier aus. Das Cäsiumsalz der HPA wird über zwei verschiedene Synthesewege hergestellt. Die unterschiedlichen Durchführungen werden weiterführend näher erläutert. Die genauen Mengen sind dem Anhang **Abschnitt 11.2.1** zu entnehmen.

##### 4.1.1.1 Durchführung Kristallisation 1

Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat (AHM) wird unter Rühren in 50 °C warmen entionisierten Wasser gelöst. Danach folgt die Zugabe des Ammoniummetavanadats (AMV). Diese Lösung wird 1,5 h bei 50 °C gerührt und anschließend stöchiometrische Mengen an 45 %iger ( $\text{g g}^{-1}$ ) Phosphorsäure zugefügt. Die erhaltene tiefrote Lösung wird mit Cäsiumnitrat versetzt und der pH-Wert mit 65 %iger ( $\text{g g}^{-1}$ ) Salpetersäure auf pH 1 eingestellt (Kontrolle mittels pH-Messstäbchen). Ein orangefarbener Feststoff fällt aus. Die Suspension wird für 2,5 h bei 50 °C gerührt und anschließend für 30 min bei 85 °C eingedampft. Der erhaltene orangegelbe Feststoff wird über Nacht bei 85 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend gemörsert und kalziniert.

##### 4.1.1.2 Durchführung Kristallisation 2

Die Präparation erfolgt analog zu Kristallisation 1. Der Unterschied besteht darin, dass direkt nach der Zugabe der Phosphorsäure mit 65 %iger ( $\text{g g}^{-1}$ ) Salpetersäure der pH-Wert auf unter 1 eingestellt wird, sodass die HPA vollständig ausfällt. Anschließend wird das Cäsiumnitrat eingebracht und bei 50 °C eine Stunde gerührt. Darauffolgend wird auf 85 °C erwärmt und die Suspension eingedampft. Über Nacht wird der Feststoff bei 85 °C im Trockenschrank gelagert, anschließend gemörsert und kalziniert.

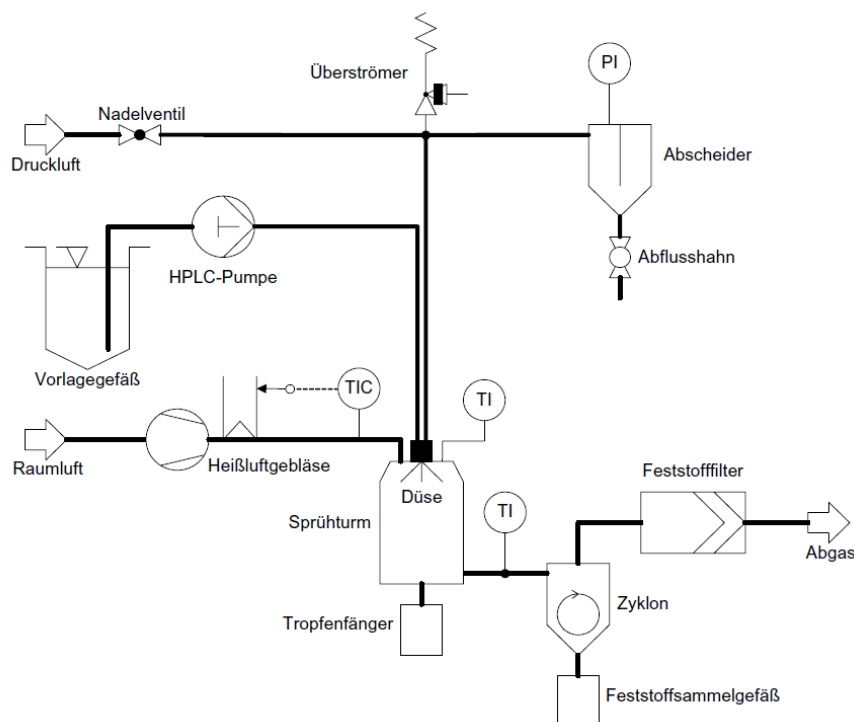
### 4.1.2 Sprühtrocknung

Ein in der Industrie vielseitig appliziertes Präparationsverfahren ist die Sprühtrocknung. Der Vorteil besteht darin, dass kugelförmige Partikel entstehen, welche im Zyklon mit einer definierten Partikelgröße abgetrennt werden. Der Aufbau und die Durchführung dieses Herstellungsverfahrens werden im Folgenden beschrieben.

#### 4.1.2.1 Aufbau

Die verwendete Sprühtrocknungsanlage ist in **Abb. 4-1** schematisch dargestellt. Es handelt sich dabei um eine im Arbeitskreis angefertigte Apparatur, welche hauptsächlich aus Glasteilen einer Büchi B-290 Mini-Sprühtrocknungsanlage besteht.

Das Vorratsgefäß der HPA-Lösung steht erhöht um den nötigen Vordruck für die HPLC-Pumpe zu gewährleisten. Die Lösung wird mit einem Volumenstrom zwischen 12 und 13 ml min<sup>-1</sup> ( $\pm$  300 SKT) über eine kalibrierte HPLC-Pumpe (*Latek P700*) gefördert. Der Feed wird im Folgenden zur Düse gepumpt, über die die Lösung mit 5 bar Pressluft fein zerstäubt und mit einem durch einen Turbo-Heißluftfön erzeugten 260 °C heißen Luftstrom spontan getrocknet wird. Es entstehen kleine runde Partikel. Der durch den Heißluftfön und die Absaugung erzeugte Luftstrom wirbelt die Katalysatorpartikel auf und bildet ein Aerosol. Die Partikel mit einer bestimmten Partikelgröße scheiden sich dann im Zyklon ab und werden in einem Auffanggefäß gesammelt. Feinststäube werden weiter in den Glasfasermattenfilter gefördert und werden dort abgetrennt.



**Abb. 4-1:** Schematische Darstellung der Sprühtrocknungsanlage [Kunert2003].

---

#### 4.1.2.2 Durchführung

Die Präkursorlösung wird in einem 2 l-Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler und Rührfisch angesetzt. Die Temperaturregelung erfolgt mit Hilfe eines mit der Heizrührplatte (Typ: *IKA-Heizbad HBR-250*) verbundenen Kontaktthermometers (Typ: *IKA ETS-D5*), welches sich direkt in der Reaktionslösung befindet.

Es werden 1500 ml entionisiertes Wasser auf 50 °C erhitzt und darin nacheinander Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat und Ammoniummetavanadat gelöst. Bei den Wolframvariationen wird zusätzlich die stöchiometrische Menge an Ammoniummetawolframat-Hydrat zugegeben. Nachdem die Salze vollständig in Lösung gegangen sind, wird diese für 10 min gerührt. Danach wird auf 90 °C erhitzt und anschließend die Phosphorsäure und das Cäsiumnitrat zugegeben. Die orange Lösung wird dann für eine Stunde bei 90 °C gerührt, wobei je nach gewünschtem Versalzungsgrad nach und nach ein weißer Niederschlag entsteht. Nach dieser Stunde kühlt der Kolben an Raumluft auf ca. 50 °C ab und das weiße Präzipitat wird abdekantiert. Die klare Lösung wird im direkten Anschluss in der Sprühtrocknungsanlage versprüht.

Während des Ansetzens der Präkursorlösung wird die Sprühtrocknungsanlage bereits aufgeheizt. Nach Erreichen einer Zwischenstücktemperatur (Kühlturm-Zyklon) von mindestens 90 °C wird die Druckluft aufgedreht und der Volumenstrom des entionisierten Wassers auf 12 bis 13 ml min<sup>-1</sup> eingestellt. Unter diesen Bedingungen wird die Anlage circa zwei Stunden eingefahren. Nach dem Abdekantieren und Einfahren der Anlage wird der Schlauch zügig und blasenfrei vom Wasser in die HPA-Lösung überführt. Während des gesamten Sprühvorgangs ist darauf zu achten, dass die Temperatur zwischen Sprühturm und Zyklon zwischen 75 und 95 °C liegt. Nach dem Versprühen der Präkursorlösung wird die Anlage kurz ausgeschaltet, die Präkursorpartikel aus dem Abscheider unter dem Zyklon entnommen und die Anlage anschließend gereinigt und abgefahren.

#### 4.1.3 Hydrothermalsynthese

Auf dem Gebiet der Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren zeigte die Hydrothermalsynthese ein großes Potential. Deshalb wird eine Hydrothermalsynthese von HPA in Anlehnung an das in [Jekewitz2012b] beschriebene Verfahren durchgeführt.

##### 4.1.3.1 Aufbau

Bei der Hydrothermalsynthese wird ein an der TU Darmstadt angefertigter Autoklav verwendet. Dieser besteht aus einem zylindrischen Innengefäß aus Teflon mit einem Volumen von 325 ml und einem Außenmantel aus Edelstahl, welcher abnehmbar ist. Der Hydrothermalreaktor wird mit vier Heizpatronen der Firma *Stegmeier GmbH*, welche in den Außenmantel eingelassen sind, beheizt.

---

Die Temperaturregelung des Hydrothermalreaktors erfolgt mit Hilfe eines Prozessreglers (Fa. *CAL Control Ltd CAL 9500 P*). Zur Ermittlung der Regel- sowie Sicherheitstemperatur befindet sich ein Ni/Cr-Ni-Thermoelement im Außenmantel des Autoklavs. Eine Sicherheitsabschaltung findet bei einer Temperaturdifferenz größer 10 K statt. Über ein weiteres Thermoelement im Reaktor, welches in die Präkursorlösung eintaucht, kann die Lösungstemperatur bei Bedarf ausgelesen werden. Weitere Einzelheiten zum Hydrothermalreaktor sowie Abbildungen des Gleichen sind in [Jekewitz2012b] zu finden.

#### 4.1.3.2 Durchführung

Für die Synthese der HPA wurde die Präparationsmethode von *Jekewitz* zur Herstellung von Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren [Jekewitz2012b] wie folgt abgeändert. Das AHM wird bei Raumtemperatur (RT) in 120 ml entionisiertem Wasser gelöst. Anschließend erfolgt das langsame Zutropfen von 120 ml deionisiertem Wasser, in dem zuvor das Vanadylsulfat gelöst wurde. Die erhaltene Lösung wird 10 min bei RT gerührt. Anschließend werden die stöchiometrischen Mengen an Phosphorsäure (45 %ig) und nach kurzem Rühren das Cäsiumnitrat zugegeben. Es entsteht eine grünblaue Lösung, welche für weitere 30 min bei RT gerührt wird. Mit Salpetersäure bzw. Schwefelsäure wird im Anschluss die Lösung auf einen pH-Wert kleiner 2,0 eingestellt. Hierbei fällt ein grüner Niederschlag in der blau-grünen Lösung aus. Das Reaktionsgemisch wird nun in den Hydrothermalreaktor gegeben und unter Rühren mit einer Heizrate von  $10\text{ K min}^{-1}$  auf  $175\text{ °C}$  geheizt. Diese Temperatur wird für 2 bzw. 24 h gehalten und anschließend auf RT abgekühlt. Bei der darauf folgenden Aufarbeitung wird das Rohprodukt über einen Blaubandfilter abfiltriert, der Rückstand mit 0,4 molarer, wässriger Oxalsäurelösung suspendiert und eine Stunde bei 80 bis  $90\text{ °C}$  gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension erneut über einen Blaubandfilter abgenutscht und der Rückstand im Trockenschrank über Nacht bei  $85\text{ °C}$  getrocknet. Der synthetisierte hell-gelbe Präkursor wird anschließend gemörsert und kalziniert. [Dziadek2012]

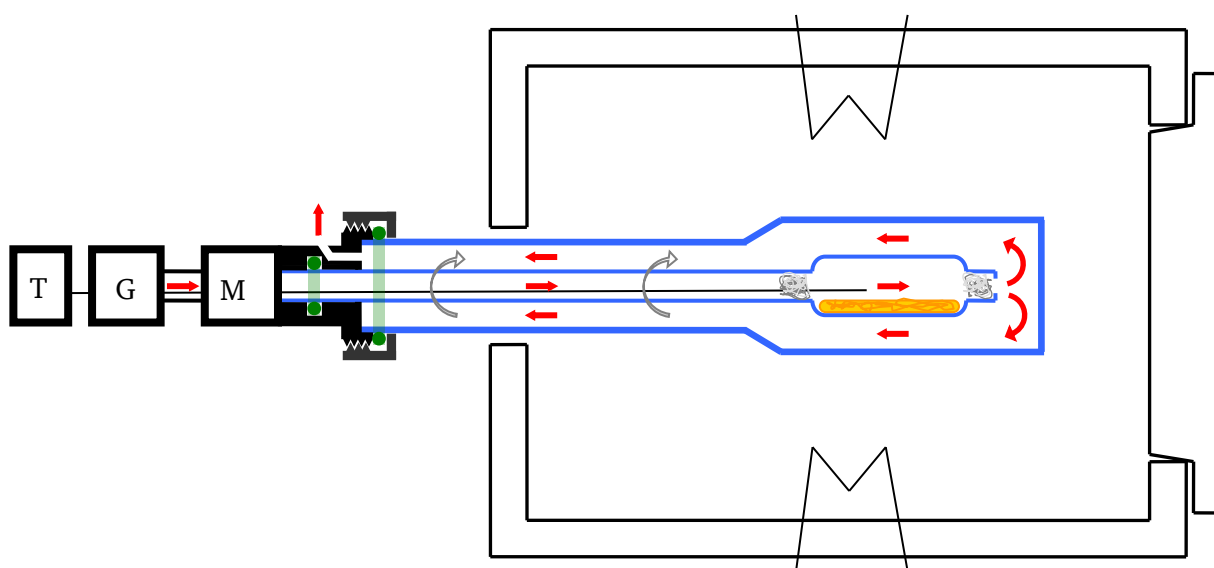
#### 4.1.4 Kalzinierung

Nach der in **Abschnitt 4.1.1** bis **4.1.3** geschilderten Präparation muss der HPA-Katalysator durch die Kalzination in seine katalytisch aktive Form überführt werden. Hierfür findet ein Drehrohr-Kalzinierofen Anwendung. Um die bestmögliche Kalzinierung der Katalysatoren zu gewährleisten, werden verschiedene Parameter wie Volumenstrom des Spülgases, Temperaturplateaus und Haltezeiten, wie im Folgenden beschrieben, variiert.

##### 4.1.4.1 Aufbau

Die Kalzinierung der hergestellten HPAs erfolgte in einem speziell dafür umgebauten Muffelofen der Firma *Heraeus*. Der schematische Aufbau dieser Apparatur ist in **Abb. 4-2** dargestellt. Diese besteht aus

einer Gasversorgung, mit der Luft oder Stickstoff mit einem definierten Volumenstrom während der Kalzinierung über die Probe geleitet werden kann. Der Volumenstrom wird mittels Rotameter eingestellt. Der Katalysator befindet sich in einem Glasrohr mit vier Kammern, welches durch einen Motor gedreht wird. Hierdurch wird die gleichmäßige Vermischung des Katalysators im Laufe der Kalzination gewährleistet. Über das mit Katalysator gefüllte Innenrohr wird ein gläsernes Außenrohr montiert, sodass die Gase, die während der Kalzinierung entstehen, abgeleitet werden können und nicht in den Ofen und die Umgebungsluft gelangen. Die Programmierung des Temperaturprofils erfolgt an einem Temperaturregler der Firma *Eurotherm*.



**Abb. 4-2:** Schematische Darstellung der verwendeten Kalzinierapparatur bestehend aus Temperaturregler (T), Gasversorgung (G), Motor (M), Glasrohren und einem temperaturprogrammierbaren Muffelofen. Die roten Pfeile deuten die Richtung des Gasflusses an. [Kantchev2011]

#### 4.1.4.2 Durchführung

Die Größe des Innenrohrs wird je nach Menge an Katalysator ausgewählt und anschließend mit langfasriger Glaswolle am hinteren Ende abgesperrt. Danach wird das Innenrohr mit der gewünschten Menge an Katalysator beschickt und das vordere Ende der Kalzinierkammer ebenfalls mit langfasriger Glaswolle versehen. Anschließend wird es in den Drehmechanismus eingesetzt, das Thermoelement in die Kammer geschoben und das Außenrohr montiert. Sowohl das Innen- als auch das Außenrohr werden über O-Ringe abgedichtet. Über die Rotameter kann das gewünschte Gas dosiert werden. Mit einer vor der Absaugung geschalteten Waschflasche wird kontrolliert, ob die Vorrichtung dicht ist. Der Ofen wird geschlossen, der Drehmechanismus mit ca.  $2 \text{ U min}^{-1}$  eingestellt und das Temperaturprogramm gestartet. In **Tabelle 4-1** sind die verschiedenen Kalziniervarianten (c1 bis c5) aufgeführt. Diese basieren auf verschiedenen Patenten aus der Industrie [BASF1989, BASF1991].

**Tabelle 4-1:** Auflistung der verwendeten Kalzinierbedingungen.

Nr.	Temperaturprogramm	Atmosphäre
c1	von 20 auf 380 °C mit 2 K min <sup>-1</sup> , 380 °C für 5 h halten und abkühlen auf RT	10 ml min <sup>-1</sup> Luft
c2	von 20 auf 380 °C mit 2 K min <sup>-1</sup> , 380 °C für 5 h halten und abkühlen auf RT	20 ml min <sup>-1</sup> Luft
c3	von 20 auf 230 °C mit 2 K min <sup>-1</sup> , 230 °C für 2 h halten, von 230 auf 380 °C mit 2 K min <sup>-1</sup> , 380 °C für 4 h halten und abkühlen auf RT	10 ml min <sup>-1</sup> Luft
c4	von 20 auf 230 °C mit 2 K min <sup>-1</sup> , 230 °C für 2 h halten, von 230 auf 430 °C mit 2 K min <sup>-1</sup> , 430 °C für 4 h halten, auf 380 °C abkühlen lassen, 4 h halten und abkühlen auf RT	10 ml min <sup>-1</sup> Luft 10 ml min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> 10 ml min <sup>-1</sup> Luft
c5	von 20 auf 380 °C mit 1 K min <sup>-1</sup> , 380 °C für 5 h halten und abkühlen auf RT	10 ml min <sup>-1</sup> Luft

## 4.2 Charakterisierung

In diesem **Abschnitt** werden die Methoden zur Charakterisierung der hergestellten Heteropolysäure-Katalysatoren und deren Durchführung erläutert. Zum Einsatz kamen hier IR-Spektroskopie, Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA), Thermogravimetrie (TG) mit gekoppelter Differentialthermoanalyse (DTA), BET-Oberflächenbestimmung, Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgenbeugung (XRD).

### 4.2.1 IR-Spektroskopie/DRIFTS

An einem DRIFT-Spektrometer (Firma *Bruker*) werden die HPA-Proben gegen Kaliumbromid, als Referenzmaterial, unter Stickstoffatmosphäre vermessen. Vor der Messung werden Proben- und Referenzmaterial in ein Probentöpfchen gegeben, in die DRIFTS eingesetzt und eine Haube darüber angebracht und verschlossen. Im Anschluss wird die Haube mindestens eine Stunde mit Stickstoff gespült und dann Spektren von Referenz und Probe angefertigt. Die Referenz wird mit Hilfe der Software *OPUS 7* direkt vom Probenspektrum abgezogen. Ein detaillierter Aufbau dieser Anlage kann [Wiederhold2007, Kohl2010 und Drochner2000] entnommen werden.

### 4.2.2 Bestimmung der Elementkomposition mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Bestimmung der Elementkompositionen wurde extern bei der Firma *BASF SE* in Ludwigshafen durchgeführt. Die quantitative Analyse zum Cs-, V-, P-, Mo- und W-Gehalt erfolgte mittels RFA.

---

## 4.2.3 Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse (TG/DTA)

### 4.2.3.1 Aufbau

Die TG/DTA-Analysen wurden an einem Gerät vom Typ *STA-449 C Jupiter*<sup>®</sup> der Firma *Netzsch* mit nachgeschaltetem *OmniStar*<sup>TM</sup> MS der Firma *Pfeiffer Vacuum* durchgeführt. Vorgeschaltet befinden sich ein Gasmodul mit *Mass flow controllern* (MFCs) und eine Sättigerstation mit drei Sättigerpaaren für die Flüssigkomponenten. Eine detailliertere Beschreibung dieser Anlage kann der Dissertation von *Contiu* entnommen werden[Contiu2011].

### 4.2.3.2 Durchführung

Vor Beginn der TG/DTA-Messung der Probe muss eine Korrekturmessung durchgeführt werden. Hierbei werden zwei leere Tiegel bei den Versuchsbedingungen vermessen, um den apparativen Untergrund von der Probenmessung subtrahieren zu können. Somit wird sichergestellt, dass nur Effekte der Probe aufgezeigt werden und keine anlagenbedingten Phänomene der Substanz zugeschrieben werden.

Bei der Vermessung eines Katalysators werden 50 mg Katalysator in einen Aluminiumoxid-Tiegel eingewogen und zusammen mit einem leeren Referenztiegel auf den TG-Probenhalter aufgebracht. Anschließend wird die gewünschte Gasatmosphäre eingestellt und die Luft aus dem Probenraum gespült. Die Kontrolle erfolgt mit dem gekoppelten MS. Dann wird die gewünschte Methode gewählt und die Probe gegen die zuvor durchgeführte Korrekturmessung vermessen.

Für die Methode zur standardmäßigen Charakterisierung werden  $100 \text{ ml min}^{-1}$  Argon über den Katalysator geleitet. Das Temperaturprogramm heizt die Probe von Raumtemperatur auf  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $10 \text{ K min}^{-1}$ , danach erfolgt die Abkühlung auf RT.

## 4.2.4 BET-Oberflächenbestimmungen

Eine Bestimmung der BET-Oberflächen erfolgte extern durch Mitarbeiter des *Eduard-Zintl-Instituts* der *TU Darmstadt* an einem Gerät vom Typ *Nova Station* der Firma *Quantachrome Instruments*. Hierbei wurden die Proben zuerst im Vakuum ausgeheizt. Im Normalfall erfolgt dies zwischen 20 h und 24 h, in Einzelfällen für 48 h, bei  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Diese Sonderfälle werden im Ergebnisteil gesondert vermerkt. Anschließend fand die Messung mit Stickstoff als Sondengas statt.

## 4.2.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit einem Rasterelektronenmikroskop vom Typ *DSM 962* der Firma *Carl Zeiss* wurden durch Mitarbeiter des Fachbereichs für Materialwissenschaft der *TU Darmstadt* REM-Aufnahmen angefertigt. Hierfür wurden Probenpartikel auf Aluminiumträger, mit Graphit-Klebefolie beaufschlagt, aufgebracht und anschließend unter Vakuum ( $< 10^{-6} \text{ mbar}$ ) vermessen. Die Beschleunigungsspannung betrug



---

20 keV. In der Regel wurden topographische Aufnahmen bei 2000 oder 3000 und 5000-facher Vergrößerung angefertigt.

#### 4.2.6 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die XRD-Messungen erfolgten extern durch Mitarbeiter des *Eduard-Zintel-Instituts* an der *TU Darmstadt*. Als Diffraktometer fand ein *Stadi P* (Firma *STOE & Cie. GmbH, Darmstadt*) mit ebenem Probenhalter, Ge[111]-Monochromator,  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$  und einem *Dectris Mythen* 1 K Detektor Anwendung. Die Messungen erfolgten in Transmissionsgeometrie.

### 4.3 Untersuchungen zum Wassereinfluss - Durchführung und Auswertung

#### 4.3.1 TG/DTA-Messungen

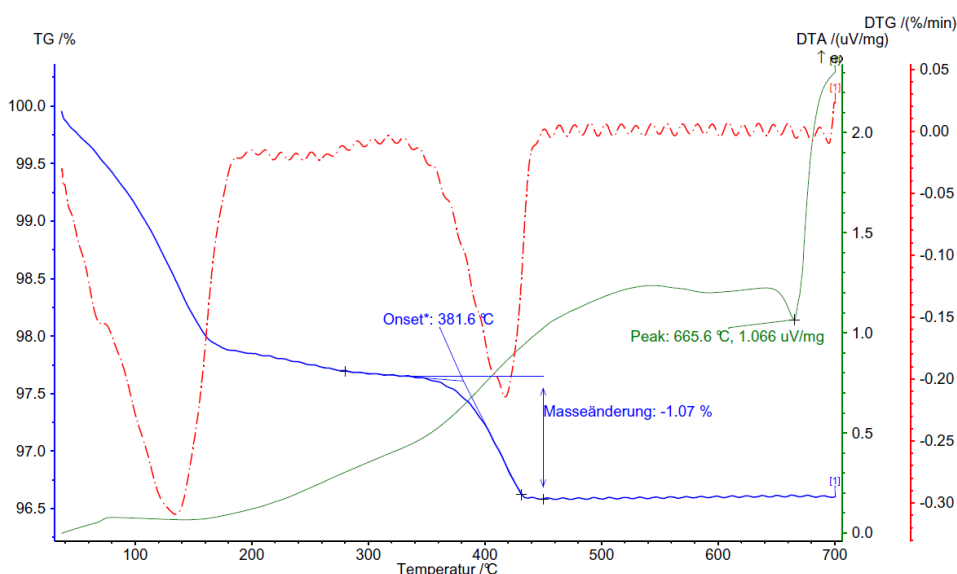
Um den Einfluss des Wassers auf den Ausbau des konstitutionellen Wassers der HPA-Katalysatoren untersuchen zu können wurden zusätzlich zur standardmäßigen TG/DTA-Messung, wie in **Abschnitt 4.2.3** beschrieben, Messungen mit unterschiedlichen Wasserkonzentrationen im Feed durchgeführt. Hierfür wurde dem Ar-Feed über ein zweistufiges Sättigersystem Wasser in definierten Mengen zugeführt. Das Sättigersystem wird unter **Abschnitt 5.2** detaillierter beschrieben. Die verwendeten Einstellungen sind dem **Anhang 11.3** zu entnehmen. Die Wassermengen variierten von 0 bis 30 % ( $\text{l l}^{-1}$ ). Die Volumenanteile an Wasser liegen bei 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 und 30 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) bei einem Gesamtvolumenstrom von  $100 \text{ ml min}^{-1}$ . Diese Versuchsreihen erforderten mit Beheizung der Leitungen und des TG-Kragens. Die Leitungen wurden mittels Temperaturreglern (Typ *LC5-E* der Firma *Julabo*) auf  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  temperiert und die Kragenheizung wurde auf  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt. Diese apparativen Änderungen führten zu einer Abkühltemperatur von ungefähr  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Auf Grund dessen wird bei der Methode für die Wasservariationsmessungen von  $130$  auf  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  aufgeheizt.

Nach dem Einsetzen eines neuen Tiegels und dem Schließen der TG wird das System vor jeder Messung eine Stunde mit dem jeweils gewünschten Ar/ $\text{H}_2\text{O}$ -Feed gespült. Dadurch kann sicher gestellt werden, dass die Luft aus dem System verdrängt wurde und für jede Messung ein vergleichbarer Ausgangszustand herrscht. Der Abgasstrom wird währenddessen mittels online-MS (Typ *OmniStar<sup>TM</sup>* Firma *Pfeiffer Vacuum*) überwacht und ab dem Start der Messung mitaufgezeichnet.

##### 4.3.1.1 Auswertung der TG/DTA-Messungen

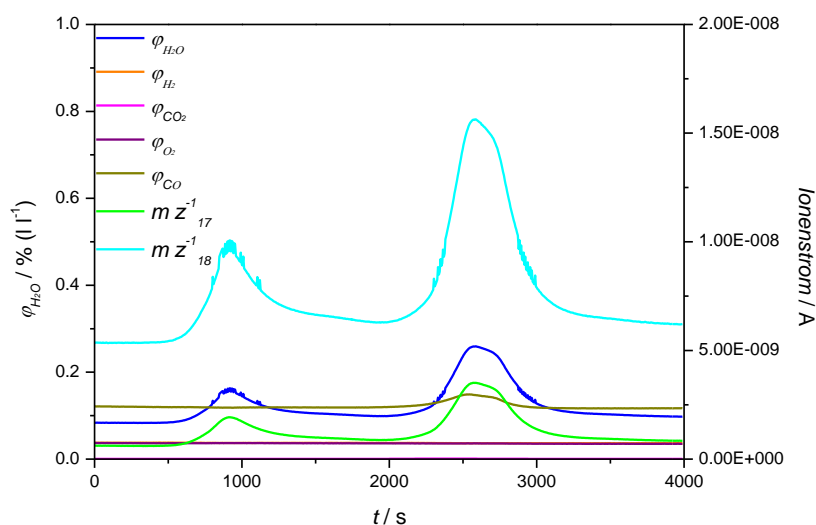
Analog der standardmäßigen Auswertung erfolgt die Verarbeitung der TG/DTA-Daten im ersten Schritt mit der Software *Proteus<sup>®</sup>* des Herstellers *Netzsch*. Eine in diesem Programm durchgeführte Auswertung ist **Abb. 4-3** zu entnehmen. Als Erstes wird die erste Ableitung des TG-Signals gebildet

und somit die DTG-Kurve erhalten. Mit Hilfe dieser Kurve kann der genaue Startpunkt der Massenabnahmen besser ermittelt werden. Die Starttemperatur des Ausbaus von konstitutionellem Wasser wird ausgelesen und über die Steigung vor dem Ausbau und währenddessen die Onset-Temperatur ermittelt. Über den Bereich der Massenabnahme, welche durch den Peak im DTG-Signal gekennzeichnet ist, wird die Massenänderung bestimmt. Des Weiteren wird der exotherme Zersetzungspeak ausgelesen.



**Abb. 4-3:** Exemplarische TG/DTA-Auswertung eines HPA-Katalysators mit der Software *Proteus®*.

Neben TG- und DTA-Signal werden auch die Volumenströme der Komponenten CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Ar, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> sowie die Ionenströme der Masse zu Ladungsverhältnisse 17 und 18 mittels MS detektiert. Die zwei Ionenströme werden zusätzlich angezeigt um gegebenenfalls sehen zu können, ob nicht Wasser sondern Ammoniak die Probe verlässt, da Ammonium, welches aufgrund unvollständiger Kalzinierung noch in der Probe vorhanden sein könnte, in einem ähnlichen Temperaturbereich wie das konstitutionelle Wasser ausgebaut wird. In diesem Fall müsste der Ionenstrom mit dem  $m/z^{-1}$ -Verhältnis 17 überproportional zum  $m/z^{-1}$ -Verhältnis 18 ansteigen. Ein MS-Datensatz einer Standardmessung (700Ar) ohne Wasser ist in **Abb. 4-4** dargestellt.

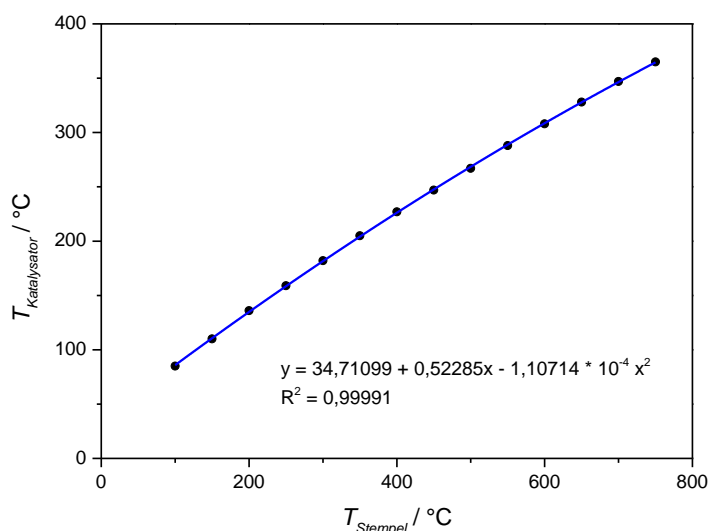


**Abb. 4-4:** Exemplarischer MS-Datensatz einer Standardmessung ohne Wasser.

### 4.3.2 DRIFTS-Messungen

Neben den standardmäßigen Messungen zur Charakterisierung der HPA bei Raumtemperatur, siehe **Abschnitt 4.2.1**, erfolgten genauere Untersuchungen der Katalysatoroberfläche bei unterschiedlicher Temperatur und Wasserkonzentration im Feed. Vor Beginn dieser Messreihen wurde eine Temperaturkalibrierung für die HPA-Katalysatoren durchgeführt, welche **Abb. 4-5** zu entnehmen ist. Hierbei wurde in die Katalysatorschüttung (Cs<sub>1</sub>HPA-2) ein Thermoelement eingebracht und die Katalysatortemperatur in Korrelation mit der Stempeltemperatur in regelmäßigen Abständen nach Erreichen der Temperaturkonstanz ausgelesen. Während des gesamten Vorgangs wurde die Zelle mit 100 ml min<sup>-1</sup> Stickstoff gespült. Mit Hilfe dieser Kalibrierung ist es nun möglich eine bestimmte Katalysatortemperatur in der Messzelle einzustellen. Der Volumenstrom an Wasserdampf wurde bei allen Messungen mit Stickstoff auf einen Gesamtvolumenstrom von 100 ml min<sup>-1</sup> ergänzt.

Um den Einfluss der Temperatur bei Wasseranwesenheit genauer zu untersuchen, wurden beide Katalysatoren (Cs<sub>1</sub>HPA-2 und Cs<sub>2</sub>HPA-1) zunächst in Gegenwart von 7 % (l l<sup>-1</sup>) Wasser bei unterschiedlichen Katalysatortemperaturen (150, 275, 290, 305 und 320 °C) vermessen. Bei diesen Messreihen erfolgte die Dosierung des Wassers über ein zweistufiges Sättigersystem, wie im Folgenden unter **Abschnitt 5.2** detaillierter beschrieben. Die verwendeten Einstellungen sind dem Anhang **Abschnitt 11.3** zu entnehmen.



**Abb. 4-5:** DRIFTS-Temperaturkalibrierung an einer Cs<sub>1</sub>HPA-2.

Für die Untersuchungen zum Einfluss des Wassers auf den Katalysator unter Reaktionsbedingungen wurden die Katalysatoren bei 300 °C mit variablem Wassergehalt vermessen. Die erste Wasservariation von 0 bis 10 % (l l<sup>-1</sup>) erfolgte wiederum über das zweistufige Sättigersystem. Die zweite Messreihe mit höheren Wasserkonzentrationen wurde mit einem Wassererzeuger, gefüllt mit einem Shimadzu-Katalysator (Pt auf Aluminiumoxid geträgert), für die Dosierung des Wassers durchgeführt. Die Reihenfolge der Wasserkonzentrationen betrug bei der ersten Messreihe 7, 10, 5, 1 und 0 % (l l<sup>-1</sup>) und bei der zweiten 7, 14, 18 % (l l<sup>-1</sup>). Ab dem Erreichen einer Katalysatortemperatur von 150 °C wurde 7 % (l l<sup>-1</sup>) Wasser über den Katalysator geleitet. Da ein Risiko besteht, dass die HPA bei Wasserabwesenheit irreversibel beschädigt wird, erfolgt die Messung ohne Wasser am Ende der ersten Messreihe. Die Messzelle wird jeweils mindestens eine Stunde mit dem entsprechenden Feedgas gespült. Die Messungen erfolgen bis zur Konstanz der Intensitäten.

#### 4.3.2.1 Auswertung der DRIFT-Spektren mittels Gauß-Interpolation

Eine quantitative Aussage und detaillierte Interpretation direkt aus den DRIFT-Spektren ist nur bedingt möglich, da sich die Banden im Spektrum oft überlagern. Hierfür gibt es das Verfahren der Gauß-Interpolation. Dabei wird das Spektrum ganz oder nur partiell über Gaußfunktionen abgebildet. Die **Gleichung 4-1** beschreibt diese.  $A$  entspricht hierbei der Fläche unter der Gauß-Funktion,  $w$  der Halbwertsbreite der Funktion,  $\tilde{\nu}$  der Wellenzahl und  $\tilde{\nu}_0$  dem Peakzentrum. Jede Gauß-Funktion entspricht einer Bande. Die Summe der Gauß-Funktionen ergibt zusammen das zu simulierende Spektrum, siehe **Gleichung 4-2**. Zu diesem Zweck wurde ein Computerprogramm in *Visual Basic* konzipiert [Wiederhold2007]. Dieses wurde in *Excel*<sup>®</sup> implementiert und in dieser Arbeit zur

Dekonvolution der DRIFT-Spektren angewandt. Über den *Excel*<sup>®</sup> Solver wurde das Fehlerquadrat des über Gaußfunktionen generierten Spektrums minimiert und somit ein simuliertes Spektrum mit definierten Banden erhalten. Mit Hilfe der simulierten Banden können nun verschiedene Messungen bzw. Proben qualitativ und quantitativ miteinander verglichen werden.

$$y = \frac{A}{\sqrt{\frac{\pi}{w^2}}} \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}{w^2}\right) \quad \text{Gleichung 4-1}$$

$$y_{sim} = y_1 + y_2 + y_3 + \dots y_n = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{\sqrt{\frac{\pi}{w_i^2}}} \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{0,i})^2}{w_i^2}\right) \quad \text{Gleichung 4-2}$$

Weitere wichtige Punkte sind eine angepasste Basislinienkorrektur sowie das Wählen der passenden Startwerte für  $w$  und  $\tilde{\nu}_0$  als auch das Einschränken der Bedingungen im Solver. Bei der Basislinienkorrektur ist darauf zu achten, dass die Stützstellen nicht in einer anwachsenden oder abfallenden Bande liegen. Des Weiteren muss zwischen Typ 1 und 2 der Basislinie unterschieden werden. Typ 1 entspricht einer geraden Basislinie und Typ 2 einer Basislinie mit Steigung. Zur Orientierung der Startwerte für die Anpassung wurden Literaturdaten herangezogen. Eine erste Verfeinerung erfolgte manuell. Anschließend wurde die Summe der Fehlerquadrate mit dem Solver minimiert. Es können gewisse Einschränkungen bei der Variation der Halbwertsbreite oder der Wellenzahl des Peakzentrums vorgeben werden. Sofern dies erfolgte, ist es im Ergebnisteil vermerkt. Weitere Details zur Auswertung mit diesem Verfahren sind [Wiederhold2007] zu entnehmen.

---

## 5 Experimentelles und Auswertung – kinetische und mechanistische Untersuchungen

---

Die Katalysatoren wurden hauptsächlich unter transienten Bedingungen kinetisch untersucht. Es erfolgten sowohl temperaturprogrammierte Versuche als auch konzentrationsprogrammierte Isotopenaustauschexperimente zur Untersuchung kinetischer und mechanistischer Aspekte. Die hierzu nötigen Anlagenmodifikationen, sowie der Anlagenaufbau und die Durchführung der verschiedenen Versuche werden im Folgenden beschrieben.

### 5.1 Aufbau der Kinetikapparatur mit *Online-MS-Analytik*

Allgemeine Bestandteile der Kinetikapparatur:

- Gasmodul mit *Mass flow controllern* für die Kalibrier- und Prozessgase He, Ar, H<sub>2</sub>, <sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub>
- Sättigermodul mit zweistufigen Glassättigern für die Flüssigkomponenten MAC, MAS, ES, ACR und ACS
- Beheizte Leitungen ab dem Sättigermodul, Betriebstemperatur 170 °C
- Wassererzeuger mit Platinkatalysator, zur Erzeugung von Wasser aus den stöchiometrischen Mengen H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, Betriebstemperatur 280 °C
- Reaktormodul mit Quarzglas U-Rohrreaktor (1 mm Wandstärke, 4 mm Innendurchmesser) in einem Ofen mit Umwälzpropeller und Brauchwasserkühlung
- *Online-MS-Analytik* Typ GAM-400 Quadrupol Massenspektrometer (QMS) der Firma *InProcess Instruments*
- Waschflaschen

Modifikation für H<sub>2</sub><sup>18</sup>O und <sup>18</sup>O<sub>2</sub>–SSITKA mit Wasser:

- Zwei parallel laufende Spritzenpumpen mit Verdampfern, Betriebstemperatur 61-63 °C, Schrittmotor der Spritzenpumpe 46-48 Schritte

Der genaue Aufbau der Anlage sowie die Modifikation zur Durchführung der SSITKA-Versuche sind den Fließbildern im Anhang **Abschnitt 11.4** zu entnehmen.

### 5.2 Kalibrierung und Allgemeines

In Zeitabständen von sechs bis acht Wochen muss das Massenspektrometer neu kalibriert werden. Hierfür werden die Gase CO und CO<sub>2</sub> als Prüfgase in die Anlage eingebracht und nach Erreichen eines konstanten Werts entsprechend kalibriert. Die Gase H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> werden über MFCs dosiert und im Verhältnis von 5 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub> und 10 % (l l<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub> mit He gemischt. Für die Kalibrierung von Wasser wird

der Sauerstoff und Wasserstoff in stöchiometrischen Mengen auf den Wassererzeuger gegeben und mit He auf 7 % ( $1\text{ l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  eingestellt. Die unter **Abschnitt 6.1** aufgeführten Flüssigkomponenten, die für den jeweiligen Messzeitraum benötigt werden, werden mit Hilfe von Molsieben ( $4\text{ \AA}$ ) getrocknet und anschließend, im Falle der ungesättigten Komponenten, mit Phenothiazin (PTZ) als Stabilisator versetzt. Die behandelten Flüssigkeiten werden im Anschluss in temperierte, zweistufige Sättigersysteme gefüllt. Die Sättiger werden dann auf die entsprechende Temperatur für die gewünschte Konzentration im Feedgas gebracht. Die genaue Berechnung des Dampfdrucks in Abhängigkeit des Volumenstroms und die Dampfdruckkurven bzw. die Antoine-Parameter zur Ermittlung der benötigten Temperatur sind dem Anhang **Abschnitt 11.3** zu entnehmen. Als Trägergas, welches die Sättiger durchströmt, dient Helium. Durch den zweistufigen Aufbau des Sättigersystems ist es möglich im ersten Schritt eine Übersättigung des Gasstroms zu erhalten und den Gasstrom im zweiten Sättiger durch partielle Kondensation auf die gewünschte Konzentration zu verfeinern.

Bei den Flüssigkomponenten kann es durch eine Dimerbildung in der Gasphase und apparativen Gegebenheiten zu Konzentrationen kommen, die vom theoretischen Wert abweichen. Da am MS die Volumenanteile lediglich relativ zueinander erfasst werden, erfolgt die Bestimmung der genauen Konzentrationen durch Totaloxidation mit einem Überschuss Sauerstoff an einem Platinkatalysator (*Shimadzu*). Der reale Volumenanteil wird hierbei über die zuvor kalibrierten Komponenten He,  $\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{CO}_2$  berechnet. Die verwendeten Formeln sind **Gleichung 5-1** bis **Gleichung 5-5** zu entnehmen.

$$\dot{V}_{MAC} = \frac{1}{4} \cdot \varphi_{\text{CO}_2} \cdot \frac{\dot{V}_{\text{He}}}{\varphi_{\text{He}}} = \frac{1}{3} \cdot \varphi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\dot{V}_{\text{He}}}{\varphi_{\text{He}}} \quad \text{Gleichung 5-1}$$

$$\dot{V}_{MAS} = \frac{1}{4} \cdot \varphi_{\text{CO}_2} \cdot \frac{\dot{V}_{\text{He}}}{\varphi_{\text{He}}} = \frac{1}{3} \cdot \varphi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\dot{V}_{\text{He}}}{\varphi_{\text{He}}} \quad \text{Gleichung 5-2}$$

$$\dot{V}_{ES} = \frac{1}{2} \cdot \varphi_{\text{CO}_2} \cdot \frac{\dot{V}_{\text{He}}}{\varphi_{\text{He}}} = \frac{1}{2} \cdot \varphi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\dot{V}_{\text{He}}}{\varphi_{\text{He}}} \quad \text{Gleichung 5-3}$$

$$\dot{V}_{ACR} = \frac{1}{3} \cdot \varphi_{\text{CO}_2} \cdot \frac{\dot{V}_{\text{He}}}{\varphi_{\text{He}}} = \frac{1}{2} \cdot \varphi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\dot{V}_{\text{He}}}{\varphi_{\text{He}}} \quad \text{Gleichung 5-4}$$

$$\dot{V}_{ACS} = \frac{1}{3} \cdot \varphi_{\text{CO}_2} \cdot \frac{\dot{V}_{\text{He}}}{\varphi_{\text{He}}} = \frac{1}{2} \cdot \varphi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\dot{V}_{\text{He}}}{\varphi_{\text{He}}} \quad \text{Gleichung 5-5}$$

Aus den relevanten und kalibrierten Komponenten wird eine Messmatrix erstellt, mit deren Hilfe die Volumenanteile der kalibrierten Komponenten aus den Ionenströmen berechnet werden. Hierbei ist das MS für nicht kalibrierte Komponenten im MCD-Modus (*multiple components detection*) blind und kann die Volumenanteile der anderen Komponenten verfälschen. Dieser Fall wird jedoch über die Bilanzen sichtbar. Die Summe aller gemessenen Komponenten ergibt im Programm immer

---

100 % ( $l\ l^{-1}$ ). Die Messmatrizen und die dazugehörigen QMS-Parameter sind dem Anhang **Abschnitt 11.5** zu entnehmen.

Um den Anteil der Gasphasenoxidation zu ermitteln wird in regelmäßigen Zeitabständen eine Leerrohrmessung mit Feedgas durchgeführt. Hierfür wird ein leerer U-Rohrreaktor von Raumtemperatur auf 400 bzw. 480 °C mit  $10\ K\ min^{-1}$  aufgeheizt und die Zusammensetzung mit dem MS detektiert.

Bei den Messungen mit Katalysator wird wie folgt vorgegangen: Der Reaktor wird in einer definierten Schüttungshöhe mit 100 mg (bei den ersten Versuchen 50 mg) Katalysator befüllt. Bei den Messungen mit 100 mg Katalysator werden Portionen von zweimal 50 mg durch Quarzglaswolle voneinander separiert (siehe **Abb. 5-3 links**). Zur Fixierung der Höhe wird ebenfalls ein Quarzglaswollepfropfen im Reaktor eingebracht. Bei Katalysatorschüttungen größer 100 mg wird ein Reaktor mit einem größeren Durchmesser im Bereich der Katalysatorschüttung verwendet. Die Katalysatorschüttung wird auch in diesem Fall immer nach 50 mg durch Quarzglaswolle separiert, um einen zu hohen Druckverlust zu vermeiden (siehe **Abb. 5-3 rechts**).

Durch die anlagenbedingte, neue Kalibrierung nach sechs bis acht Wochen können geringfügige Änderungen in den Verhältnissen der Komponenten zueinander auftreten. Um Messungen miteinander vergleichen zu können ist es daher wichtig, dass sie in einer Kalibrierperiode vermessen wurden. Ist dies nicht berücksichtigt worden, sind direkte Vergleiche mit einem höheren Fehler behaftet. Auf diesen Sachverhalt wird gegebenenfalls bei der jeweiligen Messung speziell hingewiesen.

### 5.3 Versuchsdurchführungen

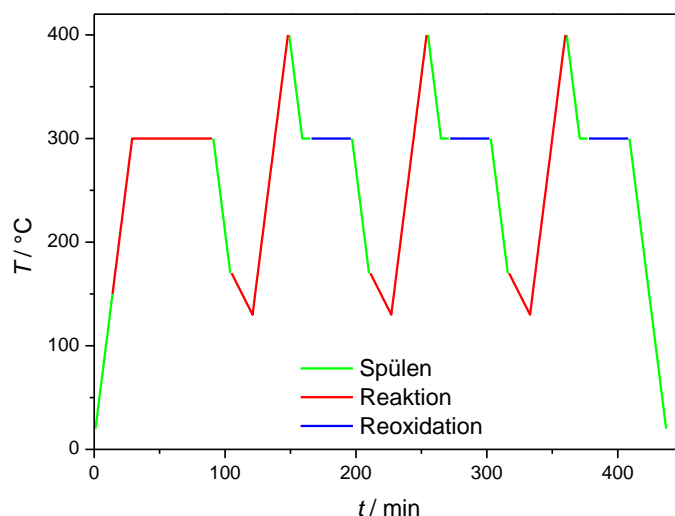
In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl temperaturprogrammierte Methoden als auch konzentrationsprogrammierte Experimente, im Speziellen Isotopenaustauschexperimente, durchgeführt. Im Folgenden werden zuerst die TPReaktionsexperimente mit ihren Modifikationen und anschließend die SSITKA-Experimente erläutert.

#### 5.3.1 TPReaktionsexperimente – Standardmethoden und stationäre Messungen

Bei der TPReaktionsmethode handelt es sich um ein zyklisch gefahrenes Programm, welches aus einer Vorbehandlung unter Reaktionsbedingungen, einer TPReaktionsphase und einer Reoxidationsphase mit jeweils dazwischen geschalteten Abkühlphasen besteht. Die TPReaktion- und Reoxidationsphase wird bei Standardperformance-Tests dreimal wiederholt. Als Reaktionsgas dient hierbei eine Feedzusammensetzung von 10 % ( $l\ l^{-1}$ ) Sauerstoff, 7 % ( $l\ l^{-1}$ ) Wasser, 5 % ( $l\ l^{-1}$ ) Methacrolein und 78 % ( $l\ l^{-1}$ ) Helium. Für die Reoxidation wird 10 % ( $l\ l^{-1}$ ) Sauerstoff, 7 % ( $l\ l^{-1}$ ) Wasser und 83 % ( $l\ l^{-1}$ ) Helium als Feed für 30 min über den Katalysator geleitet. Das genaue Temperaturprogramm mit den

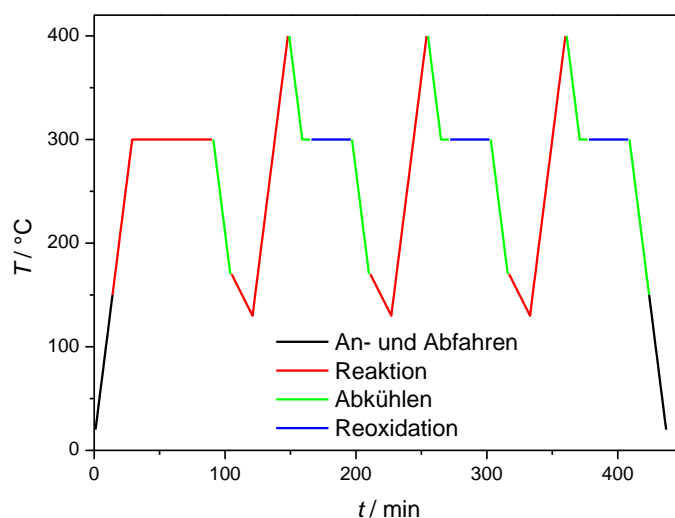


einzelnen Phasen ist in **Abb. 5-1** dargestellt. Die Vorversuche zur Ermittlung dieses Programms erfolgten im Rahmen einer Masterarbeit [Kantchev2011].



**Abb. 5-1:** Temperaturprogramm der TPReaktionsmethode 1.

Da die Abkühlphasen ohne Wasser ein gewisses Risiko der Desaktivierung der HPA birgt, wurde dieses Programm im Laufe der Experimente optimiert. Das verbesserte Verfahren wird in **Abb. 5-2** dargestellt und im Weiteren als TPReaktionsprogramm 2 bezeichnet. In den Abkühlphasen wird bei Methode 2 7 % ( $l\ l^{-1}$ ) Wasser und 93 % ( $l\ l^{-1}$ ) Helium über den Katalysator geleitet, wohingegen bei Methode 1 nur 100 % ( $l\ l^{-1}$ ) Helium zum Einsatz kamen.



**Abb. 5-2:** Temperaturprogramm der TPReaktionsmethode 2.

Diese Programme bilden die Basis für verschiedene Variationen und werden als Einfahrprozedur für stationäre Versuche wie die SSITKA-Experimente verwendet. Für stationäre Messungen wurden die

---

Katalysatoren vorab mit der TPReaktionsmethode 2 eingefahren und anschließend bei stationären Temperaturen vermessen. Als stationär wurde hierbei eine Messung angesehen, sobald die Volumenanteile der Komponenten über einen längeren Zeitraum (mindestens 30 min) konstant waren. Ein Teil der modifizierten Messungen wird im Folgenden kurz erläutert. Für Einzelfälle erfolgt die Erläuterung des Programms direkt im Ergebnisteil bei den jeweiligen Versuchen.

### 5.3.2 TPReaktionsexperimente – Variationen

Neben den Standardmethoden wurden weitere TPReaktionsexperimente durchgeführt. Bei allen Versuchen wurde die Heizrate der TPReaktionsphase bei  $10 \text{ K min}^{-1}$  belassen und es erfolgte keine Veränderung der Maximaltemperatur von  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Eine Variante sind die Versuche mit nur einer kurzen Einfahrzeit von ungefähr 10 bis 15 min bei ca.  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Feedgas, zur Ermittlung der Startwerte, anstatt der Vorbehandlung. Sobald über mehrere Minuten konstante Volumenanteile der Feedkomponenten gemessen wurden, erfolgte eine anschließende TPReaktion bis  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $10 \text{ K min}^{-1}$ . Diese Versuche wurden nur angewandt, wenn es um einen schnellen Vergleich eines Katalysators geht oder ein anderes Sondenmolekül untersucht werden sollte. Diese Art von TPReaktion wird im Weiteren als einzelne TPReaktion bezeichnet.

Eine detailliertere Untersuchung des Wassereinflusses erfolgte mittels Modifikationen der TPReaktionsmethode 2. Bei dieser wurde die komplette TPReaktionsmethode 2 gefahren und gezielt nur in der Reoxidationsphase oder der Reaktionsphase das Wasser im Bereich von 0–23 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) variiert. Des Weiteren erfolgte eine Variation des Wassers im selben Konzentrationsbereich in allen Phasen.

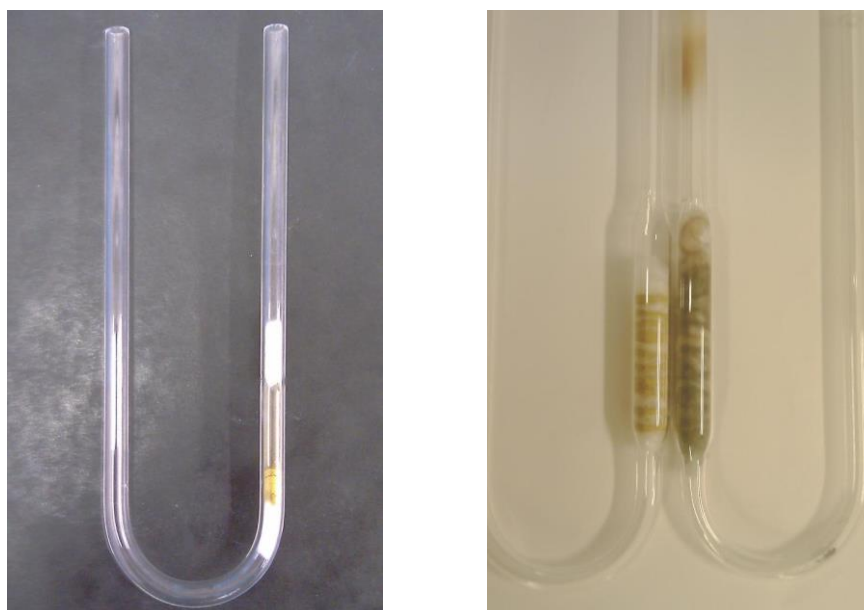
Eine erste Prüfung der Langzeitstabilität eines Katalysators wurde mittels Katalysator-Stresstests durchgeführt. Das bedeutet, der Katalysator wurde nicht dem Standard entsprechend drei Zyklen unterzogen sondern fünf bis sechs Zyklen.

### 5.3.3 Desorptionsversuche

Eine weitere Modifikation auf die gesondert eingegangen werden soll, stellen die Versuche zum Desorptionsverhalten dar. Als Katalysator diente hierbei die einfach versalzte HPA. Es wurden 500 mg in 50 mg Portionen in einen großen Quarzglasreaktor mit weitem Hals, zur Verringerung des Druckverlustes bei größeren Katalysatormengen, verwendet (siehe **Abb. 5-3**).

Der Katalysator wurde vorab mittels TPReaktionsmethode 2 eingefahren. Als erster Versuch erfolgte eine Adsorptionsphase mit 2 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) MAS (Rest He) für 30 min bei  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit darauffolgender TPDesorption mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  auf  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , Feed 20 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  (Rest He). Nach dieser ersten TPDesorption wurde bei  $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$  für 30 min 2 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) MAS (Rest He), über den Katalysator geleitet. Im Anschluss folgte eine Spülphase mit 100 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) He bis der Untergrund wieder konstant, bzw.

MAS < 200 ppm ( $l\ l^{-1}$ ) detektiert wurde. Dann wurde der He-Feed mit dem entsprechenden Wasseranteil für fünf Minuten über den Katalysator geleitet. Anschließend erfolgte unter der gleichen Atmosphäre die TPDesorption von 170 auf 300 °C mit  $10\ K\ min^{-1}$ . Der TPDesorption wurde immer eine 30 minütige Reoxidationsphase bei 300 °C mit 10 % ( $l\ l^{-1}$ )  $O_2$  und 7 % ( $l\ l^{-1}$ )  $H_2O$  (Rest He), nachgeschaltet. Somit wurde ein vergleichbarer Ausgangszustand des Katalysators für jeden weiteren Desorptionszyklus gewährleistet. Die Abfolge der Wasserkonzentrationen während den aufeinanderfolgenden Desorptionszyklen fand von hohen Wasserkonzentrationen bis hin zu Wasserabwesenheit (20, 10, 0 % ( $l\ l^{-1}$ )  $H_2O$ ) statt.



**Abb. 5-3:** (links) Standardmäßig verwendeter Quarzglas-U-Rohrreaktor mit frischem Katalysator befüllt.

(rechts) Quarzglas-U-Rohrreaktor für Katalysatormengen größer 100 mg, befüllt mit 500 mg Katalysator (links: vor TPReaktion, rechts: Ausbau). [Kantchev2011]

Bei den stationären Desorptionsversuchen wurde der Katalysator ebenfalls zuerst mit der TPReaktionsmethode 2 eingefahren. Anschließend wurde bei 170 °C für 30 Minuten 2 % ( $l\ l^{-1}$ ) MAS (Rest He), über den Katalysator geleitet, dann 45 Minuten mit 100 % ( $l\ l^{-1}$ ) He gespült und es erfolgte direkt die Desorption mit dem entsprechenden Wasser/He-Feed für 30 Minuten. Die Reihenfolge der Wasseranteile lautet: 20, 10, 0, 20 % ( $l\ l^{-1}$ )  $H_2O$ . Hier wurde zur Kontrolle die 20 % ( $l\ l^{-1}$ )  $H_2O$ -Messung am Ende wiederholt.

### 5.3.4 SSITKA-Experimente

Bevor ein SSITKA-Experiment an einem Katalysator stattfinden kann, muss dieser erst stationär eingefahren werden. Hierfür werden 100 mg Katalysator wie oben beschrieben in einen Reaktor gefüllt und mit der TPReaktionsmethode 2 eingefahren. Anschließend wird der Katalysator bei den einzelnen

---

Temperaturniveaus stationär im Feedgas eingefahren. Als stationär wird ein System bei einer Temperatur angesehen, wenn die Konzentrationen der Komponenten sich über einen Zeitraum von mindestens 30 min als konstant erwiesen. Im Anschluss wird die SSITKA-Messung durchgeführt. Eine neue Messung am MS-Rechner wird gestartet und für weitere 10,0 min die nicht markierte Komponente ( $^{16}\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) über den Katalysator geleitet. Nach genau 10 min wird sprunghaft mittels 4-Wege-Ventil ein Austausch durch das Isotopologe ( $^{18}\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) vorgenommen. Der Rücksprung erfolgt im Normalfall nach 30,0 min. Die nicht markierte Komponente wird im Anschluss noch einmal für 10 bis 15 min über den Katalysator geleitet. Die genauen Sprungzeiten sind den einzelnen Experimenten zu entnehmen.

Die Analytik dieser Experimente erfolgte ebenfalls mit dem *GAM400* Massenspektrometer. Die Matrix bei dieser Art von Versuchen ist jedoch sehr diffizil. Es wurden sämtliche einfach und zweifach markierten Produkte und Nebenprodukte in die Matrix aufgenommen und nicht kalibrierte Komponenten (Isotopologe der (Neben-)Produkte) mit dem jeweiligen Faktor der nicht isotoopenmarkierten, kalibrierten Komponente versehen (siehe **Anhang 11.5.2**).

Die Startwerte für die Auswertung und die Berechnungen wurden aus der jeweiligen 150 °C Messung (noch keine Reaktion) entnommen. Hierbei wurden Ausgangswerte  $\leq 0,04\%$  ( $\text{l l}^{-1}$ ) für die Berechnungen der Bilanzen und Selektivitäten nicht berücksichtigt, dass heißt gleich Null gesetzt.

Die im Anhang aufgeführte **Tabelle 11-12** zeigt die verwendeten Matrizen der SSITKA-Messungen. Bei jeder SSITKA-Messreihe wurde mindestens eine Messung mit der als „Matrix3“ bezeichneten Matrix, welche die Komponente  $^{1618}\text{O}_2$  enthält, durchgeführt. Da bei keiner der Messungen gebildetes  $^{1618}\text{O}_2$  detektiert wurde, muss diese Komponente nicht zwingend analysiert werden. Die im Folgenden gezeigten  $\text{O}_2$ -SSITKA wurden mit der als „Matrix4“ bezeichneten Matrix ohne  $^{1618}\text{O}_2$  vermessen. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -SSITKA beinhalten die Komponenten  $^{1618}\text{O}_2$ .

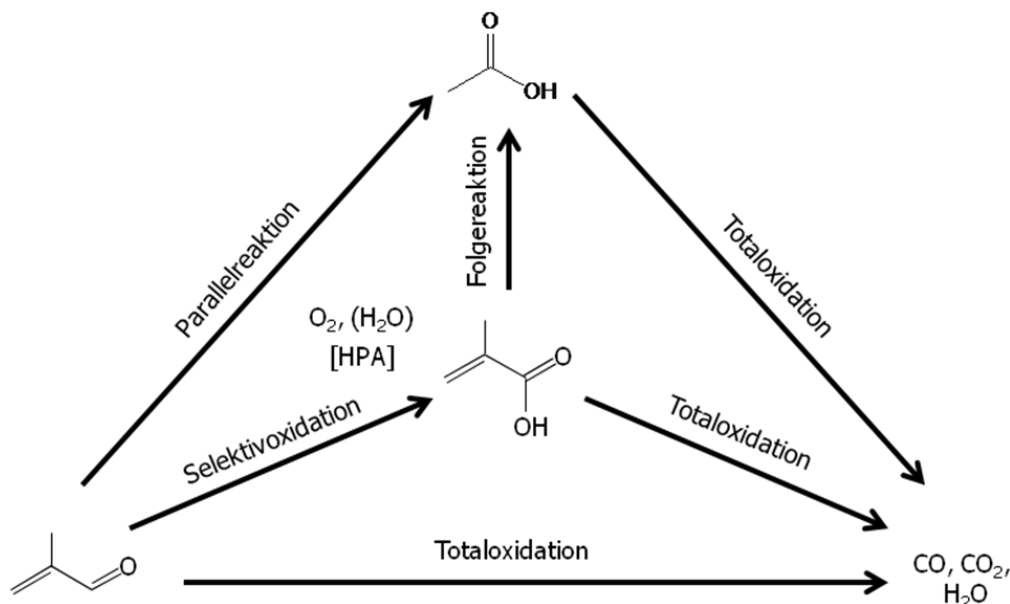
## 5.4 Auswertung

In diesem Kapitel wird auf die Berechnung der stöchiometrischen Kennzahlen (Umsatz, Selektivität und Ausbeute), der Bilanzen sowie der spezifischen Kennzahlen aus den SSITKA-Experimenten eingegangen. Zuerst wird das Reaktionsnetz dargestellt und die dazugehörigen Gleichungen aufgeführt, dies stellt die Basis zur Berechnung der Kennzahlen dar. Im Anschluss erfolgt die Beschreibung der Kennzahlenberechnungen.

### 5.4.1 Reaktionen

Bei der (Partial-)Oxidation von Methacolein handelt es sich um ein komplexes Reaktionsnetz (**Abb. 5-4**). Neben der Partialoxidation zu MAS, läuft die Totaloxidation zu  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ab. Des Weiteren ist die Folgereaktion zu Essigsäure, des mengenmäßig größten Nebenprodukts, eine wichtige

Reaktion. Weitere Nebenprodukte wie Acrylsäure, Ameisensäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Ketone und Aldehyde sind ebenfalls bekannt [BASF1989]. Diese entstehen jedoch nur in relativ geringen Mengen und werden in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.



**Abb. 5-4:** Dreiecksschema der Oxidation von Methacrolein.

Der genaue Bildungsweg der Essigsäure ist bislang unklar. Es ist nicht zweifelsfrei geklärt, ob die Essigsäure direkt aus Methacrolein oder aus der Methacrylsäure gebildet wird. Auch das dabei entstehende Totaloxidationsprodukt ist nicht bekannt, deshalb erfolgt ein Zusammenfassen des CO und CO<sub>2</sub> zu CO<sub>x</sub>.

Die aus dem Reaktionsschema folgenden Einzelgleichungen sind in **Gleichung 5-6** bis **Gleichung 5-18** nachfolgend aufgeführt. Zur Berechnung der Selektivität zu CO<sub>x</sub> aus der Totaloxidation wird der Teil abgezogen, der bei der Essigsäurebildung entsteht. Hierbei ist das stöchiometrische Verhältnis 2:1 von CO<sub>x</sub> zu Essigsäure zu berücksichtigen. Für die späteren Berechnungen werden die stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  der jeweiligen Komponenten benötigt. Diese werden den drei globalen Reaktionsgleichungen für die Selektivoxidation (**Gleichung 5-6**), die Nebenreaktion (**Gleichung 5-11**) und die Totaloxidation (**Gleichung 5-18**) entnommen.

#### Partialoxidation:



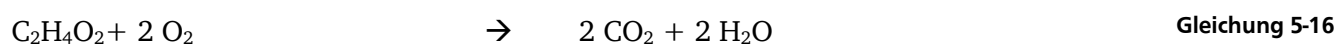
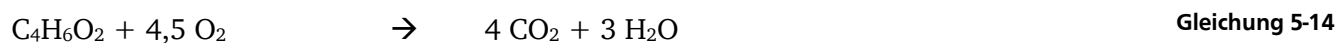
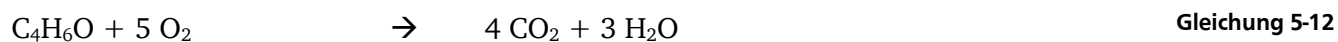
---

**Nebenreaktion:**

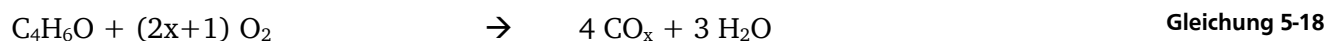
Zusammengefasst folgt daraus:



mit:  $x = 1; 2$

**Totaloxidation:**

Global betrachtet läuft die Totaloxidationsgleichung auf die im Folgenden gezeigte **Gleichung 5-18** hinaus.



mit:  $x = 1; 2$

## 5.4.2 Umsatz, Selektivität und Ausbeute

Die Berechnung der stöchiometrischen Kennzahlen Umsatz, Selektivität und Ausbeute erfolgt klassisch mittels der im Folgenden dargestellten **Gleichung 5-19** bis **Gleichung 5-21**. Die Selektivität  $S$  wird hierbei über den Quotienten der Stoffmenge an gebildetem Produkt zur umgesetzten Stoffmenge an Edukt berechnet. Die Ausbeute kann hierbei zum einen über das Produkt aus Selektivität und Umsatz oder zum anderen aus dem Verhältnis zwischen gebildeter Stoffmenge an Produkt verglichen mit der eingesetzten Stoffmenge an Edukt berechnet werden.

$$U_E = \frac{\dot{n}_{E, \text{ein}} - \dot{n}_{E, \text{aus}}}{\dot{n}_{E, \text{ein}}} = 1 - \frac{\dot{n}_{E, \text{aus}}}{\dot{n}_{E, \text{ein}}} \quad \text{Gleichung 5-19}$$

$$S_P = \frac{\dot{n}_{P, \text{aus}} - \dot{n}_{P, \text{ein}}}{\dot{n}_{E, \text{ein}} - \dot{n}_{E, \text{aus}}} \cdot \frac{|v_E|}{v_P} \quad \text{Gleichung 5-20}$$

$$U_E \cdot S_P = A_{P, E} = \frac{\dot{n}_{P, \text{aus}} - \dot{n}_{P, \text{ein}}}{\dot{n}_{E, \text{ein}}} \cdot \frac{|v_E|}{v_P} \quad \text{Gleichung 5-21}$$

mit:

- $U_E$  : Umsatz an Edukt
- $S_P$  : Selektivität zum Produkt  $P$
- $\dot{n}_i$  : Stoffmengenstrom der Komponente  $i$
- $v_i$  : Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente  $i$

Zur Berechnung der volumenbezogenen Kenngrößen  $U$ ,  $S$  und  $A$  bei nicht volumenkonstanten Reaktionen, muss ein Volumenkorrekturfaktor  $F$  eingeführt werden. Dieser lässt sich aus dem Verhältnis der Gesamteingangs- und Ausgangsströme berechnen (siehe **Gleichung 5-22**). Da bei den durchgeführten Messungen die MS-Schleife eine konstante Temperatur aufweist und der Heliumstrom nicht an der Reaktion beteiligt ist, kann unter Annahme der idealen Gasgleichung die Bilanzierung über die Helium-Eingangs- und Ausgangsströme erfolgen. Somit ergibt sich für die Berechnung über die He-Volumenanteile die unter **Gleichung 5-23** aufgeführte Formel für den Volumenkorrekturfaktor  $F$ .

$$F = \frac{\dot{V}_{\text{ges, aus}}}{\dot{V}_{\text{ges, ein}}} \quad \text{Gleichung 5-22}$$

mit:

- $\dot{V}_{\text{ges, ein}}$  : Gesamtvolumenstrom am Reaktoreingang
- $\dot{V}_{\text{ges, aus}}$  : Gesamtvolumenstrom am Reaktorausgang

$$\dot{V}_{He, ein} = \dot{V}_{He, aus} = \dot{V}_{He}$$

$$\dot{V}_{He} = \varphi_{He, ein} \cdot \dot{V}_{ges, ein} \quad \text{bzw.} \quad \dot{V}_{He} = \varphi_{He, aus} \cdot \dot{V}_{ges, aus}$$

$$\frac{\dot{V}_{He}}{\varphi_{He, ein}} = \dot{V}_{ges, ein} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\dot{V}_{He}}{\varphi_{He, aus}} = \dot{V}_{ges, aus}$$

Gleichung 5-23

$$F = \frac{\dot{V}_{ges, aus}}{\dot{V}_{ges, ein}} = \frac{\varphi_{ges, ein}}{\varphi_{ges, aus}}$$

mit:  $\varphi_{i, ein}$  : Volumenanteil der Komponente  $i$  im Eingangsstrom

$\varphi_{i, aus}$  : Volumenanteil der Komponente  $i$  im Ausgangsstrom

Daraus folgt für den Umsatz an MAC die **Gleichung 5-24**.

$$U_{MAC} = 1 - \frac{\varphi_{MAC, aus} \cdot F}{\varphi_{MAC, ein}}$$

Gleichung 5-24

Die Berechnung der Selektivitäten erfolgt in dieser Arbeit über das Verhältnis des Produkts zur Summe der Produkte. Die verwendeten Gleichungen sind in **Gleichung 5-25** bis **Gleichung 5-27** aufgeführt. Die Berechnung der Ausbeute erfolgt über die in **Gleichung 5-28** dargestellte Formel.

$$S_{MAS} = \frac{(\varphi_{MAS, aus} \cdot F - \varphi_{MAS, ein}) \cdot \frac{|V_{MAC}|}{V_{MAS}}}{(\varphi_{MAS, aus} \cdot F - \varphi_{MAS, ein}) \cdot \frac{|V_{MAC}|}{V_{MAS}} + (\varphi_{ES, aus} \cdot F - \varphi_{ES, ein}) \cdot \frac{|V_{MAC}|}{V_{ES}} + (\varphi_{CO_x, aus} \cdot F - \varphi_{CO_x, ein} - 2 \cdot \varphi_{ES, aus} \cdot F) \cdot \frac{|V_{MAC}|}{V_{CO_x}}}$$

Gleichung 5-25

$$S_{ES} = \frac{(\varphi_{ES, aus} \cdot F - \varphi_{ES, ein}) \cdot \frac{|V_{MAC}|}{V_{ES}}}{(\varphi_{MAS, aus} \cdot F - \varphi_{MAS, ein}) \cdot \frac{|V_{MAC}|}{V_{MAS}} + (\varphi_{ES, aus} \cdot F - \varphi_{ES, ein}) \cdot \frac{|V_{MAC}|}{V_{ES}} + (\varphi_{CO_x, aus} \cdot F - \varphi_{CO_x, ein} - 2 \cdot \varphi_{ES, aus} \cdot F) \cdot \frac{|V_{MAC}|}{V_{CO_x}}}$$

Gleichung 5-26

$$S_{CO_x} = \frac{(\varphi_{CO_x, aus} \cdot F - \varphi_{CO_x, ein} - 2 \cdot \varphi_{ES, aus} \cdot F) \cdot \frac{|V_{MAC}|}{V_{CO_x}}}{(\varphi_{MAS, aus} \cdot F - \varphi_{MAS, ein}) \cdot \frac{|V_{MAC}|}{V_{MAS}} + (\varphi_{ES, aus} \cdot F - \varphi_{ES, ein}) \cdot \frac{|V_{MAC}|}{V_{ES}} + (\varphi_{CO_x, aus} \cdot F - \varphi_{CO_x, ein} - 2 \cdot \varphi_{ES, aus} \cdot F) \cdot \frac{|V_{MAC}|}{V_{CO_x}}}$$

Gleichung 5-27

$$A_{MAS} = U_{MAC} \cdot S_{MAS}$$

Gleichung 5-28



Für das System Acrolein zu Acrylsäure sind die Formeln zur Berechnung des Umsatzes, der Selektivitäten und der Ausbeute in **Gleichung 5-29** bis **Gleichung 5-33** aufgeführt.

$$U_{ACR} = 1 - \frac{\varphi_{ACR,aus} \cdot F}{\varphi_{ACR,ein}} \quad \text{Gleichung 5-29}$$

$$S_{ACS} = \frac{(\varphi_{ACS,aus} \cdot F - \varphi_{AS,ein}) \cdot \frac{|V_{ACR}|}{V_{AS}}}{(\varphi_{ACS,aus} \cdot F - \varphi_{ACS,ein}) \cdot \frac{|V_{ACR}|}{V_{AS}} + (\varphi_{ES,aus} \cdot F - \varphi_{ES,ein}) \cdot \frac{|V_{ACR}|}{V_{ES}} + (\varphi_{CO_x,aus} \cdot F - \varphi_{CO_x,ein} - \varphi_{ES,aus} \cdot F) \cdot \frac{|V_{ACR}|}{V_{CO_x}}} \quad \text{Gleichung 5-30}$$

$$S_{ES} = \frac{[(\varphi_{ES,aus} \cdot F) - \varphi_{ES,ein}] \cdot \frac{|V_{ACR}|}{V_{ES}}}{(\varphi_{ACS,aus} \cdot F - \varphi_{ACS,ein}) \cdot \frac{|V_{ACR}|}{V_{ACS}} + (\varphi_{ES,aus} \cdot F - \varphi_{ES,ein}) \cdot \frac{|V_{ACR}|}{V_{ES}} + (\varphi_{CO_x,aus} \cdot F - \varphi_{CO_x,ein} - \varphi_{ES,aus} \cdot F) \cdot \frac{|V_{ACR}|}{V_{CO_x}}} \quad \text{Gleichung 5-31}$$

$$S_{CO_x} = \frac{(\varphi_{CO_x,aus} \cdot F - \varphi_{CO_x,ein} - \varphi_{ES,aus} \cdot F) \cdot \frac{|V_{ACR}|}{V_{CO_x}}}{(\varphi_{ACS,aus} \cdot F - \varphi_{ACS,ein}) \cdot \frac{|V_{ACR}|}{V_{ACS}} + (\varphi_{ES,aus} \cdot F - \varphi_{ES,ein}) \cdot \frac{|V_{ACR}|}{V_{ES}} + (\varphi_{CO_x,aus} \cdot F - \varphi_{CO_x,ein} - \varphi_{ES,aus} \cdot F) \cdot \frac{|V_{ACR}|}{V_{CO_x}}} \quad \text{Gleichung 5-32}$$

$$A_{ACS} = U_{ACR} \cdot S_{ACS} \quad \text{Gleichung 5-33}$$

### 5.4.3 Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoff-Bilanz

Um sicherstellen zu können, dass keine unbekannten Nebenprodukte entstehen, und um eine Aussage über die Güte der Messung und Kalibrierung treffen zu können, wird der Anteil der Elemente C, O und H über die Reaktion bilanziert. Hierbei wird die Stoffmenge des jeweiligen Atoms in den Edukten und Produkten betrachtet. Im Allgemeinen ist als Bilanz eines Elements X das in **Gleichung 5-34** dargestellte Verhältnis definiert.

Eine Abweichung von 100 % zeigt zum Beispiel an, dass sich nicht detektierte, X-haltige Produkte bilden. Dieser Fall sollte jedoch, wenn überhaupt, nur bei Temperaturen von über 370 °C stattfinden, da bei diesen für HPA hohen Temperaturen weitere Nebenreaktionen auftreten können. Unter Berücksichtigung des Volumenkorrekturfaktors  $F$  werden für das in dieser Arbeit betrachtete System die in **Gleichung 5-35** bis **Gleichung 5-37** dargestellten Formeln erhalten.

$$X - Bilanz = \frac{F \cdot \left( \sum_i \varphi_{i,aus} \cdot N_{X,i} \right)_{aus}}{\left( \sum_i \varphi_{i,ein} \cdot N_{X,i} \right)_{ein}}$$

Gleichung 5-34

mit:

$\varphi_i$ : Volumenanteil der Komponente  $i$

$N_{x,i}$ : stöchiometrischer Index des Elements  $x$  in der Komponente  $i$

$$C - Bilanz = \frac{(1 \cdot \varphi_{CO,aus} + 1 \cdot \varphi_{CO_2,aus} + 2 \cdot \varphi_{ES,aus} + 4 \cdot \varphi_{MAC,aus} + 4 \cdot \varphi_{MAS,aus}) \cdot F}{(1 \cdot \varphi_{CO,ein} + 1 \cdot \varphi_{CO_2,ein} + 2 \cdot \varphi_{ES,ein} + 4 \cdot \varphi_{MAC,ein} + 4 \cdot \varphi_{MAS,ein})}$$

Gleichung 5-35

$$O - Bilanz = \frac{\left( 1 \cdot \varphi_{MAC,aus} + 1 \cdot \varphi_{H_2O,aus} + 1 \cdot \varphi_{CO,aus} + 2 \cdot \varphi_{CO_2,aus} + 2 \cdot \varphi_{O_2,aus} + 2 \cdot \varphi_{ES,aus} + 2 \cdot \varphi_{MAS,aus} \right) \cdot F}{\left( 1 \cdot \varphi_{MAC,ein} + 1 \cdot \varphi_{H_2O,ein} + 1 \cdot \varphi_{CO,ein} + 2 \cdot \varphi_{CO_2,ein} + 2 \cdot \varphi_{O_2,ein} + 2 \cdot \varphi_{ES,ein} + 2 \cdot \varphi_{MAS,ein} \right)}$$

Gleichung 5-36

$$H - Bilanz = \frac{(2 \cdot \varphi_{H_2O,aus} + 4 \cdot \varphi_{ES,aus} + 6 \cdot \varphi_{MAC,aus} + 6 \cdot \varphi_{MAS,aus} + 2 \cdot \varphi_{H_2,aus}) \cdot F}{(2 \cdot \varphi_{H_2O,ein} + 4 \cdot \varphi_{ES,ein} + 6 \cdot \varphi_{MAC,ein} + 6 \cdot \varphi_{MAS,ein} + 2 \cdot \varphi_{H_2,ein})}$$

Gleichung 5-37

Für SSITKA-Experimente können ebenfalls solche Bilanzen erstellt werden. Hierbei geben die Bilanzen einen Anhaltspunkt, ob eine relevante Isotopenverbindung nicht berücksichtigt wird und somit eine dauerhafte oder nach dem Sprung ansteigende Abweichung von 100 % auftritt. Bei den Elementbilanzen der SSITKA-Messungen werden alle Ausgangsströme der relevanten Komponenten berücksichtigt, sowohl unmarkiert als auch markiert. Für die Eingangsströme werden nur Komponenten mit einem Volumenanteil  $> 0,04 \%$  ( $l\ l^{-1}$ ) und generell nur  $^{16}O$ -Komponenten herangezogen, da vor dem Sprung keine  $^{18}O$ -Komponenten im System vorhanden sein sollten. Falls kleine Mengen im ppm-Bereich angezeigt werden, gehören diese zum Untergrundrauschen und werden vernachlässigt. Für die Elementbilanzen bei SSITKA-Experimenten gelten die **Gleichung 5-38** bis **5-40**. Die Bilanzgleichungen zu den ACR-Messungen sind analog zu den hier aufgeführten MAC-Messungen.

$$C - Bilanz = \frac{\left( \begin{aligned} &1 \cdot \varphi_{C^{16}O,aus} + 1 \cdot \varphi_{C^{18}O,aus} + 1 \cdot \varphi_{C^{16,16}O_2,aus} + 1 \cdot \varphi_{C^{16,18}O_2,aus} + 1 \cdot \varphi_{C^{18,18}O_2,aus} \\ &+ 2 \cdot \varphi_{16,16ES,aus} + 2 \cdot \varphi_{16,18ES,aus} + 2 \cdot \varphi_{18,18ES,aus} + 4 \cdot \varphi_{16MAC,aus} + 4 \cdot \varphi_{18MAC,aus} \\ &+ 4 \cdot \varphi_{16,16MAS,aus} + 4 \cdot \varphi_{16,18MAS,aus} + 4 \cdot \varphi_{18,18MAS,aus} \end{aligned} \right) \cdot F}{(1 \cdot \varphi_{C^{16}O,ein} + 1 \cdot \varphi_{C^{16,16}O_2,ein} + 2 \cdot \varphi_{16,16ES,ein} + 4 \cdot \varphi_{16MAC,ein} + 4 \cdot \varphi_{16,16MAS,ein})} \quad \text{Gleichung 5-38}$$

$$O - Bilanz = \frac{\left( \begin{aligned} &1 \cdot \varphi_{16MAC,aus} + 1 \cdot \varphi_{18MAC,aus} + 1 \cdot \varphi_{H_2^{16}O,aus} + 1 \cdot \varphi_{H_2^{18}O,aus} + 1 \cdot \varphi_{C^{16}O,aus} \\ &+ 1 \cdot \varphi_{C^{18}O,aus} + 2 \cdot \varphi_{C^{16,16}O_2,aus} + 2 \cdot \varphi_{C^{16,18}O_2,aus} + 2 \cdot \varphi_{C^{18,18}O_2,aus} \\ &+ 2 \cdot \varphi_{16,16O_2,aus} + 2 \cdot \varphi_{18,18O_2,aus} + 2 \cdot \varphi_{16,16ES,aus} + 2 \cdot \varphi_{16,18ES,aus} \\ &+ 2 \cdot \varphi_{18,18ES,aus} + 2 \cdot \varphi_{16,16MAS,aus} + 2 \cdot \varphi_{16,18MAS,aus} + 2 \cdot \varphi_{18,18MAS,aus} \end{aligned} \right) \cdot F}{\left( \begin{aligned} &1 \cdot \varphi_{16MAC,ein} + 1 \cdot \varphi_{H_2^{16}O,ein} + 1 \cdot \varphi_{C^{16}O,ein} + 2 \cdot \varphi_{C^{16,16}O_2,ein} \\ &+ 2 \cdot \varphi_{16,16O_2,ein} + 2 \cdot \varphi_{16,16ES,ein} + 2 \cdot \varphi_{16,16MAS,ein} \end{aligned} \right)} \quad \text{Gleichung 5-39}$$

$$H - Bilanz = \frac{\left( \begin{aligned} &2 \cdot \varphi_{H_2^{16}O,aus} + 2 \cdot \varphi_{H_2^{18}O,aus} + 4 \cdot \varphi_{16,16ES,aus} \\ &+ 4 \cdot \varphi_{16,18ES,aus} + 4 \cdot \varphi_{18,18ES,aus} + 6 \cdot \varphi_{16MAC,aus} + 6 \cdot \varphi_{18MAC,aus} \\ &+ 6 \cdot \varphi_{16,16MAS,aus} + 6 \cdot \varphi_{16,18MAS,aus} + 6 \cdot \varphi_{18,18MAS,aus} + 2 \cdot \varphi_{H_2,aus} \end{aligned} \right) \cdot F}{(2 \cdot \varphi_{H_2^{16}O,ein} + 4 \cdot \varphi_{16,16ES,ein} + 6 \cdot \varphi_{16MAC,ein} + 6 \cdot \varphi_{16,16MAS,ein} + 2 \cdot \varphi_{H_2,ein})} \quad \text{Gleichung 5-40}$$

#### 5.4.4 Markierungsgrad

Nach dem sprunghaften Austausch der Komponente (O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O) gegen das <sup>18</sup>O-haltige Analogon werden zu einem definierten Zeitpunkt (nach 30 min) alle Volumenanteile der markierten und nicht markierten Komponenten ausgelesen. Aus diesen Volumenanteilen kann der Markierungsgrad  $\eta$  als Verhältnis der <sup>18</sup>O-markierten zur Summe aller Isotopologe für eine Komponente bestimmt werden:

$$\eta_i = \frac{\sum {}^{18}O - \text{Isotopologe}}{\sum \text{Isotopologe}} \quad \text{Gleichung 5-41}$$

Ermittelt werden die Markierungsgrade von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser, Essigsäure, Acrolein und Acrylsäure bzw. Methacrolein und Methacrylsäure aus den massenspektrometrisch ermittelten Volumenanteilen nach **Gleichung 5-42** bis **Gleichung 5-49**. Der Markierungsgrad variiert im Bereich von 0 (keine markierten Komponenten) bis 1 (ausschließlich markierte Komponenten).

$$\eta_{CO} = \frac{\varphi_{C^{18}O}^{aus}}{\varphi_{C^{16}O}^{aus} + \varphi_{C^{18}O}^{aus}} \quad \text{Gleichung 5-42}$$

$$\eta_{CO_2} = \frac{0,5 \cdot \varphi_{C^{1618}O_2}^{aus} + \varphi_{C^{1818}O_2}^{aus}}{\varphi_{C^{1616}O_2}^{aus} + \varphi_{C^{1618}O_2}^{aus} + \varphi_{C^{1818}O_2}^{aus}} \quad \text{Gleichung 5-43}$$

$$\eta_{H_2O} = \frac{\varphi_{H_2^{18}O}^{aus}}{\varphi_{H_2^{16}O}^{aus} + \varphi_{H_2^{18}O}^{aus}} \quad \text{Gleichung 5-44}$$

$$\eta_{ES} = \frac{0,5 \cdot \varphi_{1618ES}^{aus} + \varphi_{1818ES}^{aus}}{\varphi_{1616ES}^{aus} + \varphi_{1618ES}^{aus} + \varphi_{1818ES}^{aus}} \quad \text{Gleichung 5-45}$$

$$\eta_{ACR} = \frac{\varphi_{18ACR}^{aus}}{\varphi_{16ACR}^{aus} + \varphi_{18ACR}^{aus}} \quad \text{Gleichung 5-46}$$

$$\eta_{ACS} = \frac{0,5 \cdot \varphi_{1618ACS}^{aus} + \varphi_{1818ACS}^{aus}}{\varphi_{1616ACS}^{aus} + \varphi_{1618ACS}^{aus} + \varphi_{1818ACS}^{aus}} \quad \text{Gleichung 5-47}$$

$$\eta_{MAC} = \frac{\varphi_{18MAC}^{aus}}{\varphi_{16MAC}^{aus} + \varphi_{18MAC}^{aus}} \quad \text{Gleichung 5-48}$$

$$\eta_{MAS} = \frac{0,5 \cdot \varphi_{1618MAS}^{aus} + \varphi_{1818MAS}^{aus}}{\varphi_{1616MAS}^{aus} + \varphi_{1618MAS}^{aus} + \varphi_{1818MAS}^{aus}} \quad \text{Gleichung 5-49}$$

### 5.4.5 Ausgebaute Sauerstoffmenge

Anhand der SSITKA-Messungen kann neben dem Markierungsgrad auch die ausgebaute Sauerstoffmenge bestimmt werden. Diese gibt eine Aussage über den Anteil an Sauerstoff der aus dem Katalysator im Laufe des Experiments ausgebaut bzw. ausgetauscht wird. Für den Eingangsstoffmengenstrom an  $^{16}O$  während der  $^{18}O_2$ -Dosierung in den Reaktor gilt, je nach Art der SSITKA-Messung, eine der **Gleichungen 5-50 bis 5-52**.

Für MAC-SSITKA ohne Wasser im Eingangsstrom:

$$\dot{n}_{^{16}O}^{ein} = \dot{V}_{ein} \cdot \varphi_{^{16}MAC}^{ein} \cdot \frac{p}{RT} \quad \text{Gleichung 5-50}$$

Für MAC-SSITKA mit Wasser im  
Eingangsstrom:

$$\dot{n}_{16O}^{ein} = \dot{V}_{ein} \cdot \left[ \varphi_{16MAC}^{ein} + \varphi_{H_2^{16}O}^{ein} \right] \cdot \frac{p}{RT} \quad \text{Gleichung 5-51}$$

Für ACR-SSITKA ohne Wasser im  
Eingangsstrom:

$$\dot{n}_{16O}^{ein} = \dot{V}_{ein} \cdot \varphi_{16ACR}^{ein} \cdot \frac{p}{RT} \quad \text{Gleichung 5-52}$$

mit:  $p$ : Druck,  $10^5 \text{ Pa}$

$T$ : Temperatur,  $293 \text{ K}$

$R$ : universelle Gaskonstante,  $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Hierbei ist sowohl der in den Reaktor eingespeiste Volumenstrom als auch der Volumenanteil an Methacrolein und Wasser bekannt. Für die den Reaktor verlassenden Stoffmengenströme gilt unter Berücksichtigung aller auftretenden Isotopologen **Gleichung 5-53** bis **Gleichung 5-54**:

Für MAC-SSITKA:

$$\dot{n}_{16O}^{aus} = \dot{V}_{aus} \cdot \left[ \begin{aligned} &2 \cdot \varphi_{16O_2}^{aus} + \varphi_{16MAC}^{aus} + \varphi_{1618MAS}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{1616MAS}^{aus} + \varphi_{1618ES}^{aus} \\ &+ 2 \cdot \varphi_{1616ES}^{aus} + \varphi_{H_2^{16}O}^{aus} + \varphi_{C^{16}O}^{aus} + \varphi_{C^{1618}O_2}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{C^{1616}O_2}^{aus} \end{aligned} \right] \cdot \frac{p}{RT} \quad \text{Gleichung 5-53}$$

Für ACR-SSITKA:

$$\dot{n}_{16O}^{aus} = \dot{V}_{aus} \cdot \left[ \begin{aligned} &2 \cdot \varphi_{16O_2}^{aus} + \varphi_{16ACR}^{aus} + \varphi_{1618ACS}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{1616ACS}^{aus} \\ &+ \varphi_{H_2^{16}O}^{aus} + \varphi_{C^{16}O}^{aus} + \varphi_{C^{1618}O_2}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{C^{1616}O_2}^{aus} \end{aligned} \right] \cdot \frac{p}{RT} \quad \text{Gleichung 5-54}$$

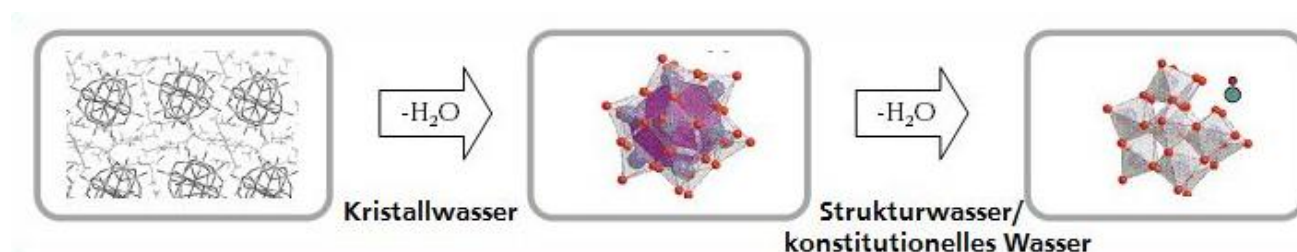
Das Sauerstoffisotopolog  $^{1618}O_2$  wurde nicht berücksichtigt, da bei keinem der Experimente dessen Bildung beobachtet wurde. Die benötigten Daten zur Berechnung des  $^{16}O$ -Stoffmengenstroms am Ausgang des Reaktors werden zeitaufgelöst aus den massenspektrometrischen Daten erhalten. Um nun den Stoffmengenstrom an  $^{16}O$ , der aus dem Katalysator freigesetzt wird, zu erhalten, wird die Differenz der aus **Gleichung 5-50** bis **Gleichung 5-52** und **Gleichung 5-53** bis **Gleichung 5-54** erhaltenen Ein- und Ausgangsströme gebildet. Durch Integration über den Zeitraum, in dem der  $^{18}O$ -haltige Feed über den Katalysator geleitet wurde, wird die vom Katalysator ausgetauschte Stoffmenge  $n(^{16}O)$  erhalten. Das Integral wurde hierbei zum einen über den gesamten Zeitraum der  $^{18}O_2$ -Phase und zum anderen ohne die ersten 60 s berechnet, da sowohl in den Leerrohrmessungen als auch anhand der  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  Messungen an den Katalysatoren innerhalb der ersten Minute nach dem Umschalten auf  $^{18}O_2$  noch Reste an  $^{16}O_2$  aus der Anlage ausgespült werden.

## 6 Mechanistische Überlegungen – Leitfaden zum Ergebnisteil

In dieser Arbeit wird der Wassereinfluss auf den HPA-Katalysator sowie auf die Kinetik und den Mechanismus der Partialoxidation von Methacrolein an HPA betrachtet. Die Resultate aus den verschiedenen Messreihen, welche im Folgenden ausführlich geschildert werden (siehe **Kapitel 7 und Kapitel 8**), sind vorab als Übersicht in diesem Abschnitt kombiniert und zu ersten mechanistischen Überlegungen zusammengefasst. Dieses Kapitel dient als Leitfaden durch die Arbeit. Es wird erst auf die Ausbildung der katalytisch aktiven Defektstrukturen und im Anschluss auf die sich aus den durchgeführten Messreihen ergebenden Schlussfolgerungen eingegangen.

Um die aktiven HPA-Strukturen (Defektstrukturen) zu generieren, müssen zuerst das Kristallwasser und Teile des Strukturwassers und/oder Molybdän/Vanadium aus dem frisch präparierten Katalysator ausgebaut werden (siehe **Abb. 6-1**) [Ressler2005, Ilkenhans1995]. Allerdings führt der vollständige Ausbau des konstitutionellen Wassers dann im Weiteren zur Zersetzung der HPA in die Oxide und somit zur Desaktivierung [Ilkenhans1995].

Der Ausbau des konstitutionellen Wassers und der Einfluss von Gasphasenwasser auf diesen Ausbau war deshalb einer der entscheidenden, in dieser Arbeit untersuchten, Parameter, der im Weiteren aufgeführt wird. Außerdem wurde der Wassereinfluss auf die Katalysator-Performance (unter technisch relevanten Bedingungen) und eine Beteiligung des Wassers am Mechanismus untersucht.



**Abb. 6-1:** Schema vom komplett hydratisierten HPA-Gitter (**links**) [Zecchina2005] über die dehydratisierte intakte Kegginstruktur (**mitte**) bis hin zur Defektstruktur (Beispiel **rechts** grün-rote Doppelkugel stehen für  $Mo=O$  oder  $V=O$ ) [Mestl2001].

Kernpunkt der erhaltenen Erkenntnisse ist der bereits bei niedrigen Temperaturen (globaler Umsatz gleich null) stattfindende Tausch des Carbonylsauerstoffs des MAC mit dem Sauerstoff des Wassers an der HPA, wie im **Abschnitt 8.5** gezeigt wird. Durch die  $H_2^{18}O$ -SSITKA zeigte sich, dass die OH-Gruppen die Adsorptionsplätze des Aldehyds darstellen. Die OH-Gruppen und dadurch auch die Wasserkonzentration in der Gasphase sind entscheidende Faktoren für die HPA-Katalyse.

Durch die TG- und DRIFTS-Messungen konnten der Ausbau des Strukturwassers und die OH-Gruppen auf dem Katalysator betrachtet werden. Es zeigte sich, dass Wasser in der Gasphase die Ausbautemperatur des Strukturwassers und, wie erwartet, die Quantität der OH-Gruppen auf der HPA-Oberfläche beeinflusst.

---

In den TG-Messungen (siehe **Abschnitt 8.1.2**) konnte gezeigt werden, dass konstitutionelles Wasser, welches vor dem Ausbau auch als OH-Gruppen auf der HPA-Oberfläche vorliegt, mit Wasserzusatz zur Gasphase erst bei höheren Temperaturen ausgebaut wird. Dass tendenziell mehr OH-Gruppen bei Wasserdampfanwesenheit im Vergleich zur Wasserabwesenheit auf der HPA-Oberfläche vorhanden sind, zeigten die DRIFTS-Messungen (vgl. **Abschnitt 8.1.3**).

Weniger OH-Gruppen bedeutet, weniger Adsorptionsplätze und daraus folgt ein geringerer Umsatz. Dies korreliert mit den Umsatzbetrachtungen der TPReaktionsmessreihe mit unterschiedlichen Wasseranteilen in der Gasphase, welche in **Abschnitt 8.2.1** betrachtet werden.

Da ein direkter Zusammenhang zwischen dem Ausbau des konstitutionellen Wassers und der Ausbildung der aktiven Defektstrukturen postuliert wird [Ilkenhans1995], wäre auch eine niedrigere Aktivität des Katalysators bei Erhöhung des Wasseranteil in der Gasphase denkbar gewesen. Eine höhere Temperatur des Strukturwasserausbaus mit Erhöhung des Wasserdampfanteils bewirkt aber keine Verschlechterung der Aktivität (siehe TPReaktionsexperimente **Abschnitt 8.2.1**). Jedoch zeigte HPA, die in TG-Messungen ohne Wasserzusatz zur Gasphase erst bei höheren Temperaturen ihr konstitutionelles Wasser ausbaut (hydrothermal hergestellte HPA **Abb. 7-9**), eine niedrigere Aktivität und Ausbeute im relevanten Temperaturbereich (siehe **Abb. 7-11**).

Einen weiteren Blickwinkel auf den Wassereinfluss liefert *Serwicka* durch seine Studien der Reaktion von Acrolein zu Acrylsäure an HPA-Katalysatoren. *Serwicka* stellte dabei fest, dass Wasserdampf zur Hydroxylierung der Oberfläche führt, die dann die benötigten Protonen zur Desorption der ACS liefern soll [Serwicka1987]. Des Weiteren stellt Wasser einen wichtigen Faktor zur Stabilisierung der aktiven Defektstrukturen dar und fördert die Hydrolyse des Keggin-Anions [Mestl2001].

Der Wassereinfluss auf die Selektivität kann in verschiedener Weise betrachtet werden, in Abhängigkeit der Temperatur und in Abhängigkeit der Wasserkonzentration in der Gasphase. Die Selektivitätsverläufe zur Säure durchlaufen in Abhängigkeit der Temperatur ein Maximum. Auch in diesem Fall können die OH-Gruppen am Verlauf der Säure-Selektivität beteiligt sein. Die OH-Gruppenkonzentration nimmt im Einklang mit den Erwartungen mit der Temperatur ab und das konstitutionelle Wasser wird ausgebaut. Bei vollständigem Ausbau des konstitutionellen Wassers und Abwesenheit von durch Gasphasenwasser erzeugten OH-Gruppen liegen keine solchen als Adsorptionsplätze für das MAC mehr vor. Wenn das an den OH-Gruppen absorbierte MAC für die MAS-Bildung den ersten Schritt darstellt, wird folglich bei der oben beschriebenen Wasserabwesenheit die Selektivität zu MAS herabgesetzt und die Totaloxidation favorisiert. Ein weiterer Punkt sind die mit zunehmender Temperatur unterschiedlich favorisierten kinetischen Schritte, bei höheren Temperaturen ist die Totaloxidation bevorzugt.

Die MAS-Selektivität aus den TPReaktionen in Abhängigkeit der Wasserkonzentration zeigt einen speziellen Verlauf (**Abb. 8-27 und Abb. 8-32**) und durchläuft ein Maximum. Es scheint, dass die

erhöhte Anzahl der OH-Gruppen zu einer höheren MAS-Selektivität führt. Bei weiterer Erhöhung des Wasseranteils sinkt die Selektivität jedoch wieder. Eine Erklärung für die Selektivitätsabnahme bei höheren Wasserkonzentrationen wäre eine durch Wasser beschleunigte Reoxidation des Katalysators [Konishi1982] und dass Wasser auch den Bulk der HPA reoxidieren kann. Somit bestünde ein höheres Angebot an aktivem Sauerstoff, das zu einer stärkeren Totaloxidation führen würde. Dies stünde mit den voran stehenden Ergebnissen der TPReaktionsmessreihen mit Wassererhöhung im Einklang.

Die Aktivität steigt mit zunehmendem H<sub>2</sub>O-Gehalt in der Gasphase. Das kann über die erhöhte Anzahl an Adsorptionsplätzen, OH-Gruppen (siehe **Abb. 6-2 links**), erklärt werden. Ebenfalls spielt hier die beschleunigte Desorption der MAS durch Wasseranwesenheit (siehe **Abschnitt 8.4**) eine Rolle. Dadurch bedingt kommt es auch zu einer höheren Reaktionsrate.

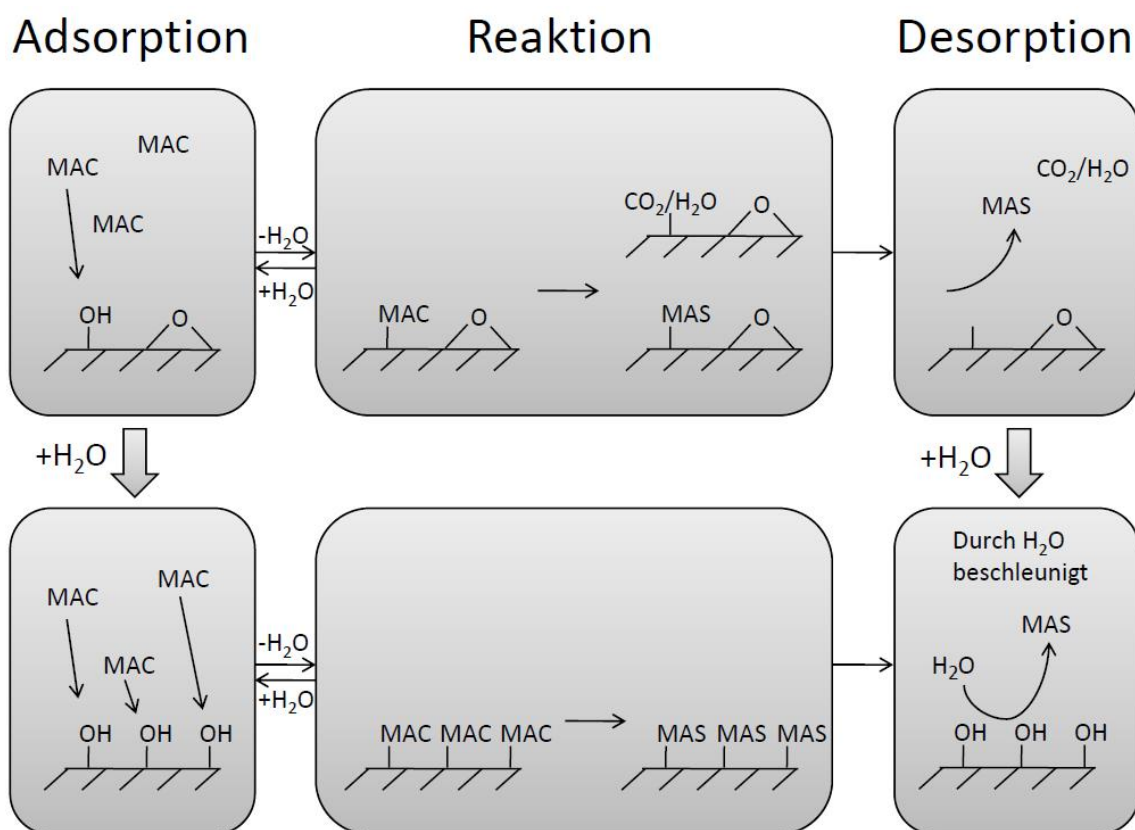
Unter den hier untersuchten Bedingungen stagniert die Umsatzsteigerung durch die Erhöhung der Wasserdampfkonzentration zwischen 10 und 20 % (l l<sup>-1</sup>) Wasser in der Gasphase. Dies deutet auf eine Sättigung der Katalysatoroberfläche mit OH-Gruppen hin. Auch eine Konkurrenz von H<sub>2</sub>O und MAC an der Oberfläche, wie teilweise in der Literatur postuliert [Moffat1985, Weismantel1996], wäre bei höheren Wasserkonzentrationen >10-20 % (l l<sup>-1</sup>) prinzipiell denkbar.

Zur Verdeutlichung des Wassereffekts sind die entscheidendsten Effekte in **Tabelle 6-1** tabellarisch aufgeführt. Eine schematische Darstellung der Abläufe während der HPA-katalysierten Oxidation von Methacrolein mit und ohne Wasser in der Gasphase ist in **Abb. 6-2** gezeigt. Mit Wasser in der Gasphase erhöht sich die Anzahl der Oberflächen OH-Gruppen und somit der Adsorptionsplätze für MAC. Dadurch bedingt liegt mit Wasser ein höherer Umsatz vor als ohne. Außerdem ist die Desorption der MAS durch Wasser beschleunigt, was die anfängliche MAS-Selektivitätssteigerung und verminderte Totaloxidationsneigung durch Wasser erklärt.

**Tabelle 6-1:** Unterschiede in der katalytischen Reaktion mit und ohne Wasseranwesenheit in der Gasphase.

	<b>Ohne Wasserzusatz</b>	<b>Mit Wasserzusatz</b>
<b>OH-Gruppen</b>	Durch Präparation Durch gebildetes Wasser aus der Reaktion	Durch Präparation Durch gebildetes Wasser aus der Reaktion <b>Zusätzliche OH-Gruppen durch Gasphasen Wasser</b>
<b>Desorption</b>		<b>Beschleunigte MAS-Desorption</b>
<b>Aktivität</b>	<b>Weniger aktiv (weniger Adsorptionsplätze)</b>	<b>Steigt mit zugesetztem Wasseranteil</b>
<b>Selektivität</b>	<b>Höhere Totaloxidationsneigung auf Grund langsamerer Desorption</b>	<b>Höhere Säure-Selektivität in definiertem Bereich des Wasserzusatzes</b>





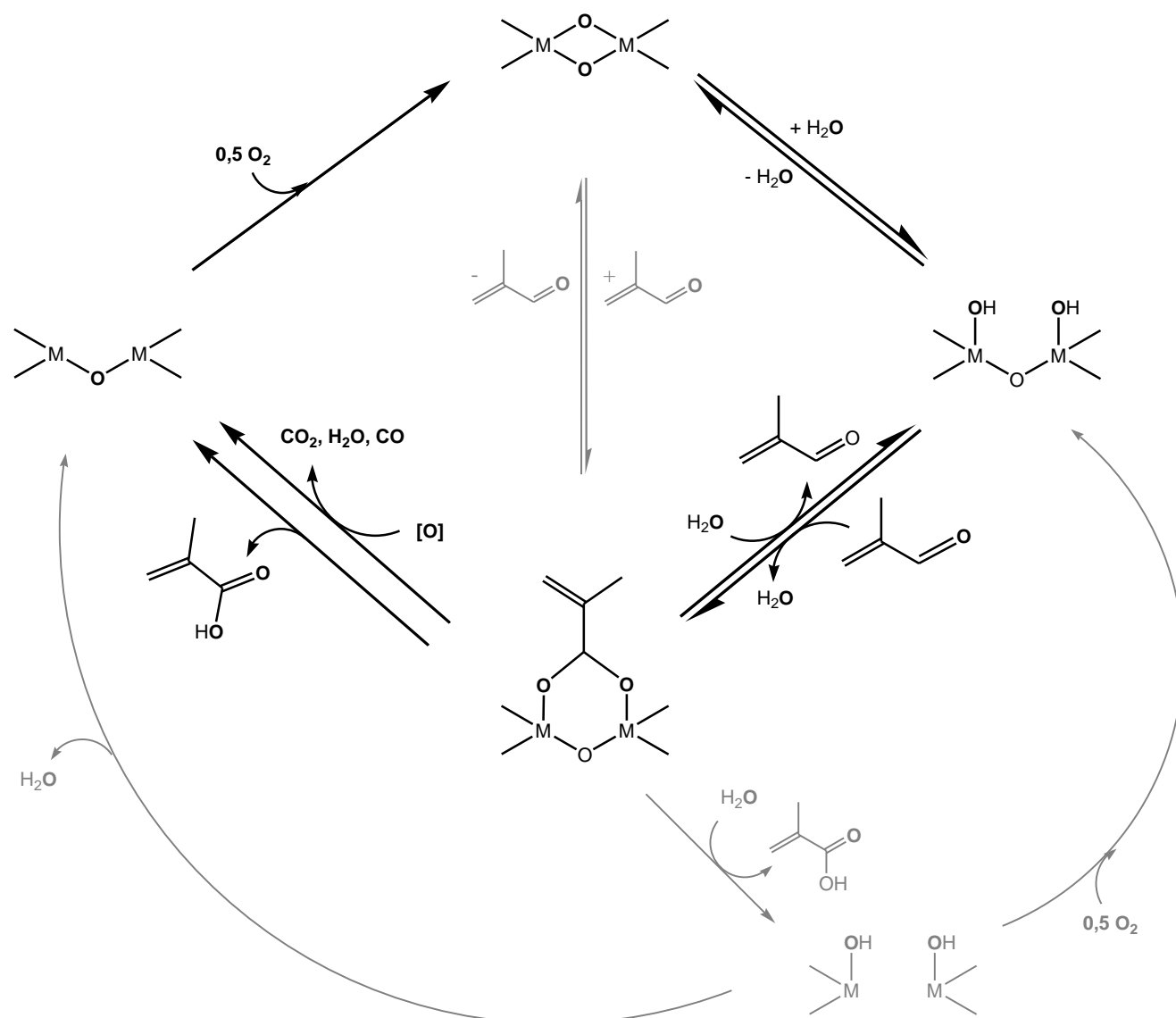
**Abb. 6-2:** Reaktionsschema der MAC-Oxidation an HPA-Katalysatoren (**oben**) ohne und (**unten**) bei Wasseranwesenheit in der Gasphase, zur Verbildlichung des Wassereinflusses auf die OH-Gruppenkonzentration, die Desorption, die Aktivität und für niedrige Gasphasenwasserkonzentrationen (0-10 % (l l<sup>-1</sup>)) auf die Selektivität.

Es ist nicht eindeutig geklärt, ob die OH-Gruppen bei der Nebenreaktion zur Essigsäure beteiligt sind. Bei der H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA ist der <sup>18</sup>O-Markierungsgrad der ES signifikant geringer als der von MAC, MAS, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Des Weiteren ist unklar, ob die Methacrylsäure am Katalysator readsorbiert und ihren Sauerstoff nochmals tauschen kann. Hierfür müssten SSITKA-Messung mit MAS als Sondenmolekül durchgeführt werden, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgten. Eine offene Diskussion bleibt außerdem die Art des aktiven Zentrums der Säurebildung. Ob es sich dabei um Sauerstoff aus der Nachbarschaft oder aus der OH-Gruppe handelt ist noch unklar.

Bei den vergleichenden Messungen mit ACR und MAC wurde hinsichtlich der Aktivität der HPA kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Sondenmolekülen gefunden. Für beide Sondenmoleküle, sowohl MAC als auch ACR, steigt die Aktivität mit Erhöhung des Wasseranteils in der Gasphase.

Auch konnte kein mechanistischer Unterschied zwischen der Reaktion an Cs<sub>1</sub>HPA und an Cs<sub>2</sub>HPA gefunden werden. Da sich laut Literatur (siehe **Abschnitt 2.6**) im Laufe der Reaktion das Cäsium umlagert zu einem voll versalzten Kern und zu einer freien HPA an der Oberfläche, ändert sich prinzipiell nur das Kern-Schaleverhältnis der HPA, was sich folglich nicht auf den Mechanismus auswirkt.

In Anlehnung an das von Endres erstellte Reaktionsschema für die Oxidation von ACR an Mischoxidkatalysatoren [Endres2009], konnte ein Reaktionsschema für die Oxidation von MAC an HPA-Katalysatoren erstellt werden, das in **Abb. 6-3** abgebildet ist. Sowohl der Ad- und Desorptionsschritt als auch die Reaktionsschritte zu MAS und den Totaloxidationsprodukten werden berücksichtigt. Als Intermediat wird eine acetalische Spezies angenommen. Es sind keine prinzipiellen Unterschiede zwischen der HPA-katalysierten Oxidation von Methacrolein zur MOX-katalysierten Oxidation von Acrolein festzustellen.



**Abb. 6-3:** Mögliches Reaktionsschema für die Oxidation von Methacrolein an der HPA-Katalysatoroberfläche vereinfacht dargestellt ohne die terminalen Sauerstoffe. Zentrales Intermediat ist ein Oberflächenacetal (im Zentrum des Schemas abgebildet). Das Schema ist analog der MOX-Katalyse von Acrolein [Endres2009] erstellt. Die schwarzen Pfeile und Komponenten sind die in dieser Arbeit untersuchten Schritte, die grauen sind weitere mögliche Reaktionspfade. ( $[\text{O}]$ : Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche bzw. oxidiertes Aktivzentrum).

---

## 7 Ergebnisse – Entwicklung und Charakterisierung der Modellkatalysatoren

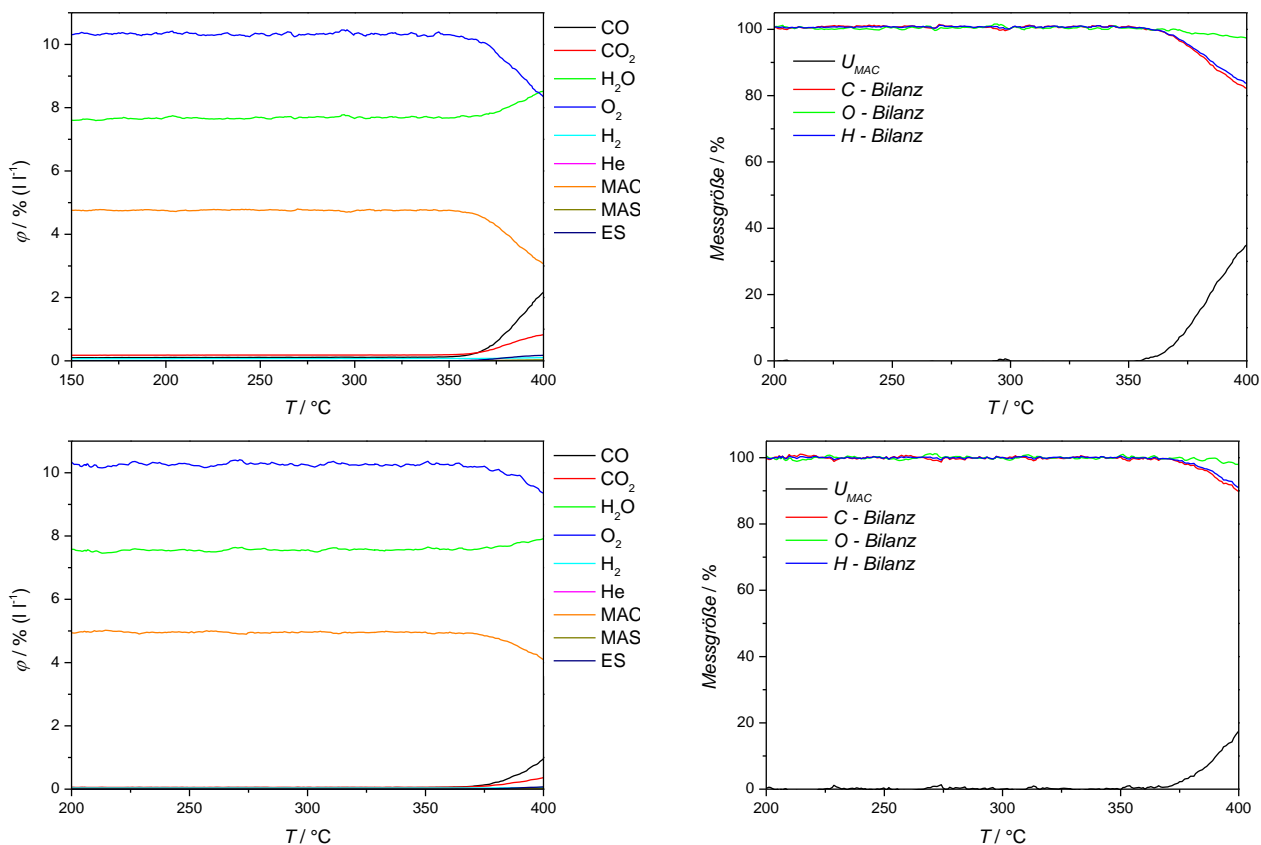
---

Dieses Kapitel befasst sich mit der Entwicklung und Charakterisierung der Modellkatalysatoren. Die einzelnen Ergebnisse zu den durchgeführten Variationen werden aufgezeigt und diskutiert. Auf Basis der erhaltenen Schlussfolgerungen werden im Anschluss die Modellkatalysatoren bestimmt und am Ende dieses Kapitels mit vollständiger Charakterisierung aufgeführt. Die an diesen HPAs durchgeführten kinetischen und mechanistischen Untersuchungen folgen im Anschluss in **Kapitel 8**.

### 7.1 Modellkatalysatorermittlung

Um einen tieferen Einblick in die HPA-Katalyse der Methacroleinoxidation zu bekommen, muss zu Beginn der Untersuchungen ein vereinfachtes Modellkatalysatorsystem ermittelt werden. Die Hauptanforderung an diese HPA ist eine gute Performance, das bedeutet möglichst hohe Umsätze an MAC, Selektivität zu MAS und eine ausreichende Langzeitstabilität. Zur Ermittlung des Modellkatalysators dient in erster Linie die anhand von temperaturprogrammierten (TP)-Reaktionsexperimenten ermittelte Performance, da der Fokus dieser Arbeit auf den kinetischen und mechanistischen Aspekten der HPA-Katalyse liegt. Hierbei wird das Hauptaugenmerk auf den Temperaturbereich von 250 bis 360 °C gelegt. Unterhalb von 250 °C findet kein nennenswerter Umsatz an den HPA-Katalysatoren statt. Zwischen 360 und 370 °C setzt bereits im Leerrohr, das heißt in der Gasphase, ein Umsatz an MAC ein. Dies ist in **Abb. 7-1**, in der exemplarisch zwei Leerrohrmessungen aus verschiedenen Messzeiträumen dargestellt sind, jeweils **links** zu sehen. Außerdem ist in **Abb. 7-1** gezeigt, dass bei Temperaturen oberhalb 360 °C die Bilanzen auf Grund nicht erfasster Produkte langsam abnehmen und somit die Qualität der Messung schlechter wird. Des Weiteren ist ein Temperaturbereich von >360 °C für die industrielle Anwendung von HPA nicht sinnvoll und dient nur dazu den Katalysator im Labormaßstab zu stressen, um dadurch eine Aussage über die thermische Stabilität treffen zu können.

In den folgenden Unterkapiteln werden die Katalysatoren der verschiedenen Präparationsarten sowie unterschiedliche Kalzinierungsbedingungen und Stöchiometrien miteinander verglichen. Die HPAs werden mit Fokus auf deren Eignung als Modellkatalysator untersucht und beurteilt. Unterschiede zwischen den einzelnen HPAs werden aufgezeigt und Abweichungen in der strukturellen Charakterisierung angegeben, falls diese für die Modellkatalysatorermittlung relevant sind. Am Ende dieses Kapitels werden die Modellkatalysatoren festgelegt und mit vollständiger Charakterisierung aufgeführt.



**Abb. 7-1:** Leerrohrmessungen unter Standardbedingungen, 7,5 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O, 10 % (l l<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub> und 5 % (l l<sup>-1</sup>) MAC, aus unterschiedlichen Messzeiträumen, Volumenanteile der gemessenen Komponenten (links), Umsatz an MAC, C-, H- und O-Bilanz (rechts).

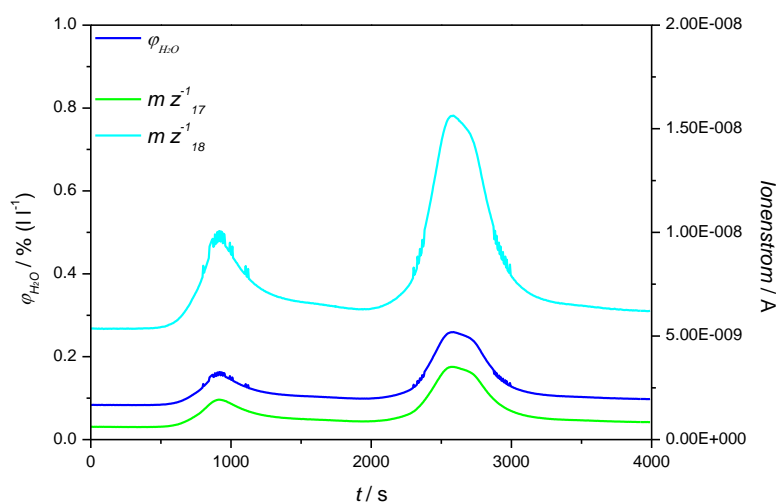
Alle nachfolgend gezeigten TPReaktionszyklen sind aus vergleichbaren Messzeiträumen mit vergleichbaren Katalysatormassen (50 oder 100 mg) und mit derselben Vorbehandlung vermessen worden. Die gezeigten Kenngrößen der TPReaktionen entstammen, falls nicht anders vermerkt, dem dritten TPReaktionszyklus.

### 7.1.1 Kalzinierbedingungen

Die Kalzination ist ein wichtiger Parameter bei der Herstellung von Katalysatoren. Durch die Bedingungen, die bei der Kalzinierung gewählt werden, kann die Performance maßgeblich beeinflusst werden. Wie im Folgenden (siehe **Abschnitt 7.1.2**) näher beschrieben, wurden die HPAs mittels verschiedener Präparationsarten hergestellt. An zwei unterschiedlich hergestellten HPAs, mittels Sprühtrocknung und Kristallisation, wurde zu Beginn dieser Arbeit eine Variation der Kalzinierbedingungen durchgeführt. Da bekannt ist, dass HPAs in der Regel unter Luftatmosphäre kalziniert werden, [BASF1991, BASF1989, Röhm1993] wurde auf eine Kalzination unter vollständigem Sauerstoffausschluss verzichtet. Es wurden Heizraten, Temperaturplateaus sowie die Dauer der Kalzinierung und der Gasvolumenstrom variiert. Eine Tabelle mit der Übersicht der Kalzinierprogramme ist in **Tabelle 4-1** aufgeführt.

Die kristallisierten HPAs zeigten nach einer Behandlung mit den Kalzinationsprogrammen c3 und c4 die besten MAS-Selektivitäts- und MAC-Umsatzkurven. Auf die sprühgetrockneten HPAs hat das Kalzinierprogramm keinen signifikanten Einfluss. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der kristallisierten Katalysatoren stellt sich sowohl die Methode c3 als auch die Methode c4 als geeignetes Kalzinierprogramm dar. Bei Methode c4 wird eine Umschaltung der Gase benötigt. Aus apparativen Gründen ist jedoch keine programmierte Umschaltung der Gase möglich. Auf Grund dessen und da die Methode c3 ebenfalls vergleichsweise gute Selektivitäten zu MAS und Umsätze an MAC zeigte, wurde diese für den weiteren Verlauf als Standardmethode festgelegt. Das bedeutet, dass der Katalysator beim Kalziniervorgang standardmäßig folgendermaßen aufgeheizt wurde: von 20 auf 230 °C mit 2 K min<sup>-1</sup>, 230 °C für 2 h halten, von 230 auf 380 °C mit 2 K min<sup>-1</sup>, 380 °C für 4 h halten, anschließendes Abkühlen auf RT. Als Spülgas dient hierbei ein Volumenstrom von ungefähr 10 ml min<sup>-1</sup> Luft. Mittels TPReaktionsprogramm 1 wurden jeweils 50 mg HPA vermessen. Die Diagramme der kristallisierten und sprühgetrockneten HPAs mit unterschiedlicher Kalzination und die genaue Erläuterung hierzu sind dem Anhang **Abschnitt 11.6** zu entnehmen.

Ein wichtiger Punkt den die Kalzinierung zusätzlich erfüllen muss, ist die vollständige Umsetzung der Ammonium-Kationen aus dem Katalysator. Dies lässt sich mittels TG/DTA mit gekoppeltem MS untersuchen (siehe **Abschnitt 4.3.1**). In **Abb. 7-2** ist exemplarisch der Volumenanteil des Wassers und die Ionenströme 17 und 18 einer Cs<sub>1</sub>HPA, die mit dem Programm c3 kalziniert wurde, dargestellt. An dieser exemplarischen Messung ist zu erkennen, dass beim Aufheizen kein Ammoniak sondern nur Wasser aus dem Katalysator ausgebaut wird, denn der Ionenstrom des m z<sup>-1</sup>-Verhältnis 17 steigt nicht überproportional zum m z<sup>-1</sup> 18 an. Das Programm c3 erfüllt folglich ebenfalls diese Anforderung und ist als Standardprogramm auch in dieser Hinsicht geeignet. Alle nachfolgend verwendeten Katalysatoren wurden, sofern nicht anders gekennzeichnet, dieser Kalziniermethode unterzogen.



**Abb. 7-2:** Volumenanteil des Wassers und die Ionenströme des Masse-zu-Ladung-Verhältnis 17 und 18 während einer TG/DTA-Messung mit der Standardmethode 700Ar an einer Cs<sub>1</sub>HPA gegen die Zeit.

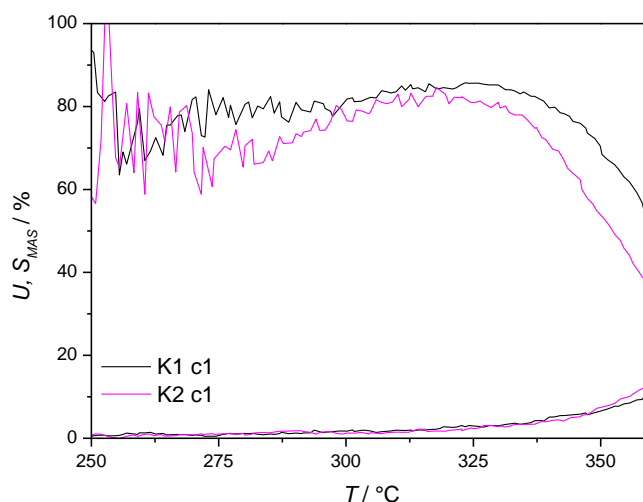
## 7.1.2 Variation der Präparationsmethode

Die Präparationsart kann die Morphologie und Charakteristika eines Katalysators signifikant verändern. Dies kann sich, wie Allgemein bekannt ist, entscheidend auf die katalytischen Eigenschaften eines Katalysators auswirken. Deshalb wurden zur Herstellung der HPA-Katalysatoren drei der gängigen Verfahren angewandt. Als Präparationsstrategien fanden Kristallisation, Sprühtrocknung und Hydrothermalsynthese Anwendung, wobei die Kristallisation und die Sprühtrocknung im Fokus standen, da diese beiden Verfahren bislang am häufigsten zur industriellen HPA-Herstellung verwendet werden und auch mehrfach patentiert sind [BASF1989, BASF1991, BASF1998, Röhm1993]. Die Hydrothermalsynthese findet ebenfalls bereits Anwendung in der Wissenschaft [Mitsubishi1977, Mestl2001, Ilkenhans1995, Sanfiz2008].

In diesem Abschnitt wird zunächst auf die bei den einzelnen Herstellungsrouten vorgenommenen Variationen und Besonderheiten bei der Präparation eingegangen. Im Anschluss erfolgt der strukturelle und/oder performancemäßige Vergleich der unterschiedlich präparierten HPA-Katalysatoren miteinander.

### 7.1.2.1 Kristallisation

Es wurden zwei unterschiedliche Präparationsrouten bei der Herstellung mittels Kristallisation durchgeführt (siehe **Abschnitt 4.1.1**). Bei der Kristallisation 1 wurde erst Cäsiumnitrat der HPA-Präkursorlösung zugegeben und dann mit  $\text{HNO}_3$  gefällt, während bei der Kristallisation 2 zuerst die Fällung mittels  $\text{HNO}_3$  und anschließend die Zugabe von Cäsiumnitrat erfolgte. Wie bereits in **Abschnitt 7.1.1** erwähnt, wurden die über diese Methode erhaltenen Katalysatorpräkursoren mit demselben Kalzinierprogramm (c1) kalziniert, um sie anschließend vergleichen zu können. Die Verläufe der zwei unterschiedlich kristallisierten HPAs sind in **Abb. 7-3** dargestellt.



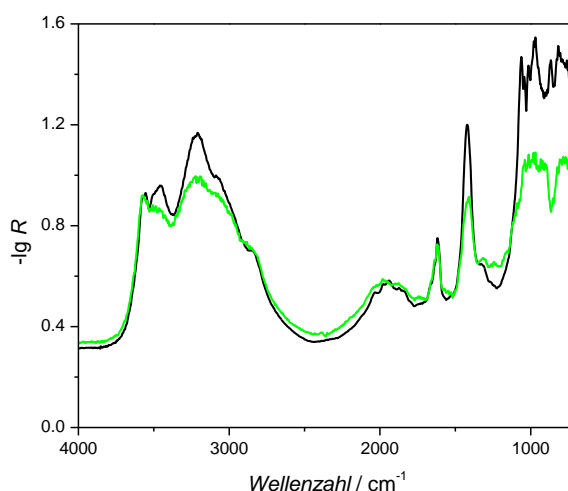
**Abb. 7-3:** MAC-Umsatz und MAS-Selektivität gegen die Temperatur. Beide Katalysatoren mit Ziel-Stöchiometrie  $\text{H}_2\text{Cs}_2[\text{Mo}_{11}\text{PVO}_{40}]$  über Kristallisationsmethode 1 (K1) bzw. 2 (K2) hergestellt. (HPA-Menge: 50 mg, TPReaktionsmethode 1)

Der Katalysator, bei dem als letzter Schritt die Fällung erfolgte, zeigt eine höhere Selektivität zu MAS als der Katalysator, bei dem die Cäsiumversalzung nach der Fällung stattfand. Für die weiteren Vergleiche wird folglich der mittels Kristallisation 1 hergestellte Katalysator verwendet.

#### 7.1.2.2 Sprühtrocknung

Die Sprühtrocknung ist ein im Arbeitskreis bereits etabliertes Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren [Kunert2003]. Des Weiteren ist die Sprühtrocknung zur Herstellung von HPA auch industriell weit verbreitet [BASF1998]. Die Problematik die sich hierbei ergab, lag in der Förderung der Präkursorlösung. In der Industrie wird die HPA üblicherweise vor dem Versprühen der Lösung ausgefällt und anschließend die Suspension versprüht [BASF1998]. Das Fördern von Suspensionen ist an der im Arbeitskreis vorhandenen Apparatur nicht möglich, da diese eine HPLC-Pumpe beinhaltet, mit der lediglich Lösungen gepumpt werden können. Deshalb wurde die Präparation wie in **Abschnitt 4.1.2** beschrieben durchgeführt und auf das Ausfällen mit Säure verzichtet.

Bei einer Ziel-Stöchiometrie mit  $Cs \geq 2$  trat während der einstündigen Rührphase bei 90 °C und dem anschließenden Abkühlen ein weißer Niederschlag auf. Dies war bei den HPAs mit einem Cs-Anteil  $< 2$  nicht der Fall. Daraufhin wurde eine RFA-Analyse bei der Firma *BASF SE* in Ludwigshafen durchgeführt, um zu klären, welche Elemente ausfallen. Es stellte sich heraus, dass es sich bei den Haupt- und Nebenmengen um Molybdän und Cäsium handelt. Des Weiteren konnten geringe Mengen an Phosphor detektiert werden. Somit könnte es sich bei diesem Niederschlag um eine vanadiumfreie HPA handeln. Für die Aufklärung wurden IR-Spektren des Niederschlags aufgenommen (siehe **Abb. 7-4**). Diese zeigen, dass es sich nicht um reine Keggin-Cluster handelt. Es werden, wie in **Abb. 7-4** zu sehen, nicht nur die charakteristischen Keggin-Banden, siehe **Abschnitt 2.4**, detektiert, sondern eine Vielzahl weiterer Banden im Fingerprintbereich.



**Abb. 7-4:** IR-Spektren von KBr-Presslingen des weißen Niederschlags aus unterschiedlichen Chargen, jeweils abdenkantiert bei der Herstellung von  $Cs_2$ HPAs und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen.

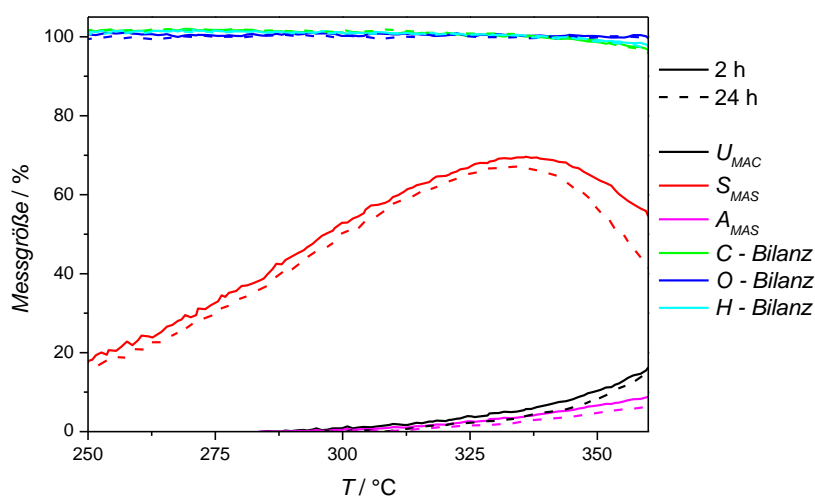
Da es sich bei diesem Niederschlag nicht um eine reine HPA handelt und dieser somit die Lösung verunreinigen würde, wird er von der Präkursorlösung abdekantiert und nur die klare Lösung versprüht. Auf Grund dessen, dass laut RFA-Analyse ein hoher Anteil an Cäsium in diesem Niederschlag vorliegt, ist für alle CsHPAs mit einem Cs-Anteil  $\geq 2$  besonders darauf zu achten, welche Ist-Stöchiometrie nach der Herstellung erhalten wird. Es ist zu erwarten, dass sich ein niedrigerer Versalzungsgrad einstellt. Das Versprühen der klaren Präkursorlösung verursachte im Weiteren keine Probleme.

### 7.1.2.3 Hydrothermalsynthese

Die Hydrothermalsynthese stellt eine weitere Möglichkeit zur HPA-Herstellung dar. So verwendeten beispielsweise *Mestl et al.* hydrothermal hergestellte HPAs für ihre Untersuchung [Mestl2001]. Des Weiteren zeigten vorangegangene Arbeiten auf dem Thema der Mo/V/W-Mischoxide, dass die Hydrothermalsynthese in diesem Fall äußerst vielversprechend ist [Jekewitz2011].

Deshalb wurden verschiedene Stichversuche zur hydrothermalen Präparation der HPA durchgeführt. So wurde zum einen die Reaktionsdauer im Hydrothermalreaktor variiert und zum anderen unterschiedliche Säuren zum Ansäuern der Lösung verwendet. In diesem Abschnitt soll nun die hydrothermal hergestellte HPA mit der besten Performance ermittelt werden.

In **Abb. 7-5** sind die an zwei HPA-Katalysatoren mit variiert Reaktionsdauer des Präzipitats im HT-Reaktor erhaltenen Kennzahlen aufgetragen. Die Bilanzen verlaufen annähernd deckungsgleich, auch Umsatz und Ausbeute sind im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbar. Tendenziell scheint die HPA mit der kürzeren Verweilzeit von 2 h im HT-Reaktor jedoch etwas höhere Umsätze und Ausbeuten aufzuweisen. Auf die Selektivität zu MAS scheint die kürzere Verweilzeit des Präkursors im HT-Reaktor vor allem bei höheren Temperaturen ebenfalls eine positive Wirkung zu haben.

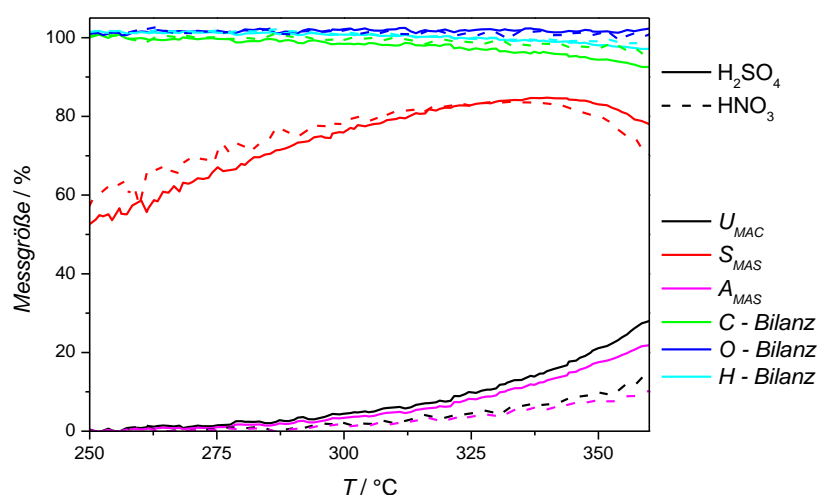


**Abb. 7-5:** Vergleich der hydrothermal hergestellten HPA-Katalysatoren mit einer Verweilzeit im HT-Reaktor von 2 h (durchgehende Linie) und 24 h (gestrichelte Linie) (HPA-Menge: 100 mg, TPReaktionsmethode 2).



Weiterhin wurden HPAs mit 24 h Reaktionsdauer vor der Hydrothermalsynthese zum einen mit Schwefelsäure und zum anderen mit Salpetersäure angesäuert. Die vergleichenden TPReaktionsmessungen dieser beiden Katalysatoren sind in **Abb. 7-6** dargestellt. Umsatz und Ausbeute des mit Schwefelsäure angesäuerten Katalysators sind höher als bei dem mit Salpetersäure angesäuerten und die Selektivität zu MAS ist ähnlich. Die H- und O-Bilanzen der zu vergleichenden Katalysatoren sind annähernd gleich. Die C-Bilanz der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerte HPA zeichnet sich etwas schlechter als für die mit Salpetersäure behandelte ab, jedoch immer noch in einem Bereich von über 90 %.

Eine kürzere Verweilzeit als 24 h im HT-Reaktor und das Ansäuern mit Schwefelsäure stellen somit für die Herstellung der HPA über die Hydrothermalsynthese die besseren Bedingungen dar. Es wurden jedoch keine weiteren Versuche zu dieser Fragestellung durchgeführt und somit keine HPA im schwefelsauren Medium und mit geringerer Verweilzeit hergestellt. Für die weiteren Vergleiche wird der HT-Katalysator mit 24 h Verweilzeit und Schwefelsäure Ansäuerung verwendet.



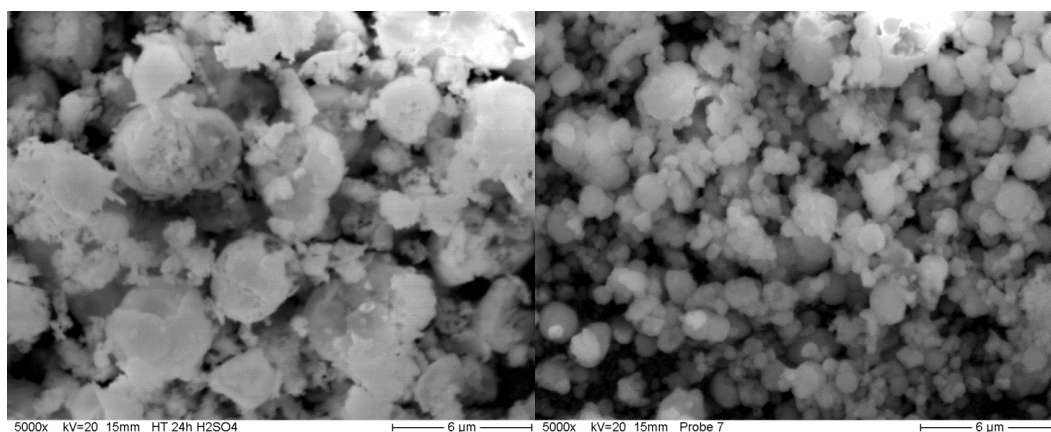
**Abb. 7-6:** Vergleich der hydrothermal hergestellten HPA-Katalysatoren, angesäuert mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (durchgehende Linie) und mit  $\text{HNO}_3$  (gestrichelte Linie) (HPA-Menge: 100 mg, TPReaktionsmethode 2).

#### 7.1.2.4 Vergleich der Präparationsmethoden

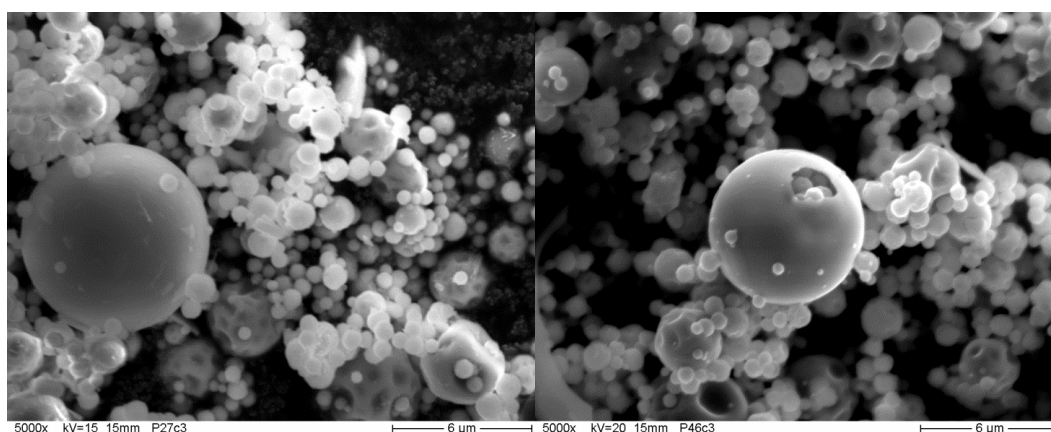
In diesem Abschnitt werden die über unterschiedliche Präparationsstrategien hergestellten und auf die gleiche Weise kalzinierten HPA-Katalysatoren mit der Ziel-Stöchiometrie  $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{Mo}_{11}\text{PVO}_{40}$  miteinander verglichen. Sowohl die Unterschiede in der strukturellen Charakterisierung als auch in der katalytischen Performance werden aufgezeigt. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Präparationsrouten werden diskutiert und die Methode zur Herstellung der Modellkatalysatoren festgelegt.

### Unterschiede in der strukturellen Charakterisierung

Die **Abb. 7-7** und **Abb. 7-8** zeigen exemplarisch die Morphologie der unterschiedlich präparierten Katalysatoren. Die in **Abb. 7-7 links** zu sehenden Katalysatorpartikel wurden via Hydrothermalsynthese hergestellt. Es handelt sich hierbei um relativ große Agglomerate, um die 5  $\mu\text{m}$ . In **Abb. 7-8** sind sprühgetrocknete Katalysatorpartikel zu sehen. Die Sprühtrocknung besitzt den Vorteil, dass kugelförmige Partikel mit vergleichsweise geringem Durchmesser von im Schnitt um die 2  $\mu\text{m}$  erhalten werden, wobei diese teilweise in größere Drusen eingeschlossen sind, in **Abb. 7-8 links** im linken Bildbereich und **rechts** in der Mitte zu sehen. Die Drusen brechen in der Regel durch die Kalzination oder während der Reaktion auf und setzen die sich darin befindenden kleineren Partikel frei. Bei der Kristallisation, in **Abb. 7-7 rechts** zu sehen, liegen unregelmäßige Partikel vor. Sowohl mittels Sprühtrocknung als auch mittels Kristallisation werden visuell kleinere Partikel, im Schnitt bei beiden Herstellungsmethoden um die 2  $\mu\text{m}$ , als via Hydrothermalsynthese erhalten. Für eine genauere Aussage zur spezifischen Oberfläche wurden BET-Messungen der Katalysatoren durchgeführt. Die Ergebnisse sind der **Tabelle 7-1** zu entnehmen.



**Abb. 7-7:** REM-Aufnahmen, hydrothermal hergestellter Katalysator (24 h  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (**links**), kristallisierter Katalysator (**rechts**).



**Abb. 7-8:** REM-Aufnahmen eines sprühgetrockneten Katalysators, mit der Ziel-Stöchiometrie  $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{Mo}_{11}\text{PVO}_{40}]$  (**links**), mit der Ziel-Stöchiometrie  $\text{Cs}_1\text{H}_3[\text{Mo}_{11}\text{PVO}_{40}]$  (**rechts**).

**Tabelle 7-1:** BET-Oberflächen der Katalysatoren mit der Ziel-Stöchiometrie  $\text{H}_2\text{Cs}_2[\text{Mo}_{11}\text{PVO}_{40}]$  mit unterschiedlichen Präparationsmethoden hergestellt und anschließend mit dem Kalzinierprogramm c3 kalziniert. (Kristallisation 48 h anstatt 24 h ausgeheizt)

Präparationsmethode	BET-Oberfläche/ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
Kristallisation	7
Sprühtrocknung Charge 1	8
Sprühtrocknung Charge 2	31
Hydrothermalsynthese	6

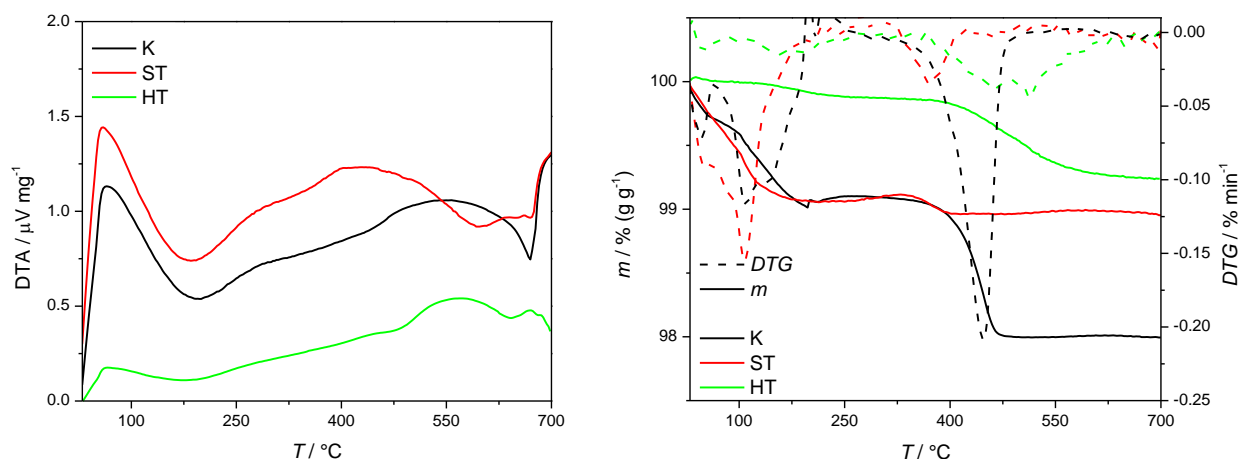
Den Ergebnissen der BET-Messungen ist zu entnehmen, dass die Oberfläche der mittels Sprühtrocknung hergestellten Katalysatoren tendenziell höher als bei den beiden anderen Methoden ist, jedoch weichen die Werte je nach Charge voneinander ab. Die Unterschiede zwischen Kristallisation und Hydrothermalsynthese sind verschwindend gering, auch wenn die REM-Aufnahmen auf eine höhere Oberfläche des kristallisierten Katalysators hindeuten. Die hydrothermalsynthetisch hergestellten Katalysatorpartikel enthalten anscheinend ein Porensystem, das die innere Oberfläche vergrößert. Auch bei den sprühgetrockneten Katalysatoren könnten Poren eine Rolle spielen. Es ist besonders darauf zu achten, dass bei gleicher Herstellung deutliche Unterschiede in der BET-Oberfläche auftreten können. Dies ist vor allem bei längeren Messreihen mit Parametervariation zu berücksichtigen, in diesem Fall sollte immer nur HPA einer Charge verwendet werden, um unterschiedliche Oberflächen zu vermeiden.

Mit Hilfe der IR-Spektren kann gezeigt werden, dass bei allen drei Herstellungsverfahren Heteropolysäuren erhalten wurden. Die für Keggin-Cluster spezifischen Banden konnten bei allen Katalysatoren beobachtet werden (**Anhang 11.7**).

Alle Katalysatoren wurden mit der standardmäßigen TG/DTA-Methode (Bezeichnung: 700Ar), die in **Abschnitt 4.2.3** beschrieben ist, vermessen. Der Vergleich der DTA-Kurven der unterschiedlich hergestellten Katalysatoren, in **Abb. 7-9 links**, zeigt bei allen HPAs zwei relativ breite endotherme Bereiche, in denen das Kristallwasser bzw. das konstitutionelle Wasser ausgebaut wird. Für den kristallisierten Katalysator ist ein scharfer exothermer Zersetzungspeak unterhalb von  $700^\circ\text{C}$  festzustellen. Dies ist für die anders hergestellten Katalysatoren nicht ersichtlich. Der sprühgetrocknete Katalysator zeigt einen sehr kleinen exothermen Peak knapp unter  $700^\circ\text{C}$  und die hydrothermal hergestellte HPA zerfällt offenbar erst im Bereich oberhalb von  $700^\circ\text{C}$  vollständig.

Weitere Unterschiede sind in der TG-Analyse im Ausbau des Kristall- und Strukturwassers zu erkennen. Der hydrothermal hergestellte Katalysator zeigt einen geringen Kristallwasserausbau im Temperaturbereich bis  $\sim 250^\circ\text{C}$ . Des Weiteren erfolgt der Ausbau des konstitutionellen Wassers bei höheren Temperaturen als bei den beiden anderen Verfahren. Dies wird durch den zweiten Peak der DTG-Kurve in **Abb. 7-9 rechts** verdeutlicht. Auffällig ist des Weiteren die geringere Menge an Strukturwasser des sprühgetrockneten Katalysators gegenüber dem kristallisierten. Ob es sich hierbei

um einen abweichenden Versalzungsgrad handelt, muss für die verwendete Präparationsmethode zur Herstellung der Modellkatalysatoren weiter geklärt werden. Der Anteil an Kristallwasser ist bei diesen beiden Methoden annähernd gleich.

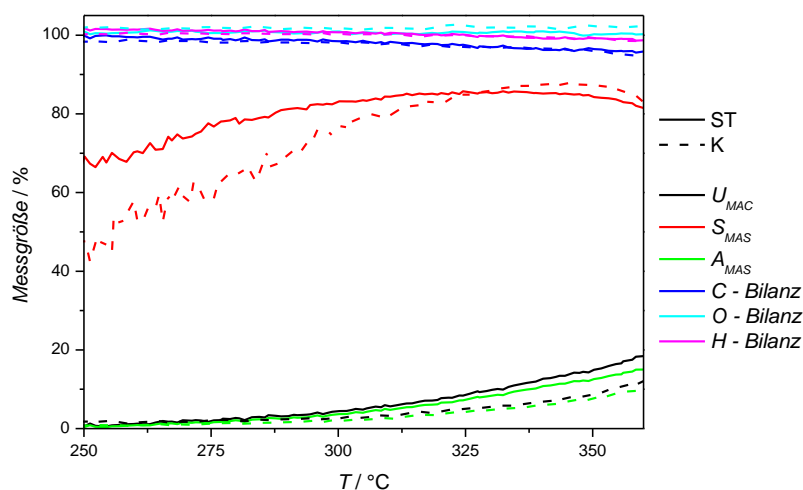


**Abb. 7-9:** DTA-Kurve (links) und TG-/DTG-Kurve (rechts) von den drei unterschiedlich präparierten Katalysatoren K: Kristallisation, ST: Sprühtrocknung, HT: Hydrothermalsynthese, vermessen mit der Methode 700Ar (50 mg HPA, 10 K  $\text{min}^{-1}$ , 30-700  $^{\circ}\text{C}$ , 100  $\text{ml min}^{-1}$   $\text{N}_2$ ).

## Performance-Unterschiede

### Kristallisation vs. Sprühtrocknung

In **Abb. 7-10** ist der Vergleich der Performance aus TP-Reaktionsexperimenten des mittels Kristallisation 1 hergestellten Katalysators mit der sprühtrockneten HPA dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen die Kenngrößenverläufe der kristallisierten HPA und die durchgängigen Linien die der sprühtrockneten. Die unterschiedlichen Bilanzen zeigen für beide Katalysatoren annähernd gleich Werte von  $>90\%$ . Die Selektivität zu MAS ist bei niedrigen Temperaturen für den sprühtrockneten Katalysator höher, gleicht sich jedoch bei Temperaturen  $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$  dem kristallisierten an. Der größte Unterschied ist im Bezug auf den Umsatz und in Schlussfolgerung auch auf die Ausbeute zu sehen. Wie bereits durch die tendenziell höhere Oberfläche der sprühtrockneten Katalysatoren zu erwarten war, ist der sprühtrocknete Katalysator deutlich aktiver. Des Weiteren könnte die schon bei niedrigeren Temperaturen zu sehende höhere Aktivität auch durch den bei geringeren Temperaturen erfolgenden Ausbau des konstitutionellen Wassers (vgl. **Abb. 7-9**) und die damit zusammenhängende Bildung der aktiven Spezies bedingt sein.



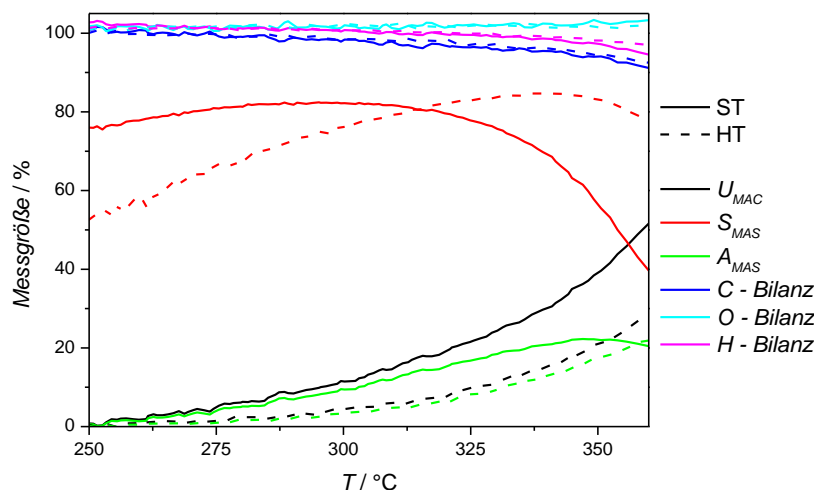
**Abb. 7-10:** Vergleich der Kennzahlen an einem sprühgetrockneten Katalysators (durchgehende Linie) und einem kristallisierten Katalysators (gestrichelte Linie), beide mit einer Ziel-Stöchiometrie von  $H_2Cs_2[Mo_{11}VPO_{40}]$  (50 mg HPA, TPReaktionsmethode 1).

Auf Grund des höheren Umsatzes an MAC und der definierteren, tendenziell höheren Oberfläche wird die Sprühtrocknung der Kristallisation als Herstellverfahren vorgezogen. Daraus folgend wurde nur die Sprühtrocknung weiter verfolgt und wird im Weiteren mit der Hydrothermalsynthese verglichen.

#### *Sprühtrocknung vs. Hydrothermalsynthese*

Auf Grund der niedrigeren BET-Oberfläche und der größeren Katalysatorpartikel des hydrothermalen Katalysators lässt sich auch hier bereits eine niedrigere Aktivität vermuten. Dies wird in der TPReaktion in **Abb. 7-11** bestätigt. Die Bilanzen sind bei beiden Katalysatoren vergleichbar, doch der Umsatz am sprühgetrockneten Katalysator ist deutlich höher als an der hydrothermalen HPA. Auffällig ist auch eine Verschiebung des Selektivitätsmaximums zu höheren Temperaturen für den HT-Katalysator. Das ist auch der Grund, weshalb die Ausbeuten beider HPAs im Temperaturbereich  $> 355^\circ\text{C}$  nahezu identisch verlaufen.

Wie bereits beim Vergleich des kristallisierten mit dem sprühgetrockneten Katalysator könnte auch hier die Ursache im Ausbau des konstitutionellen Wassers zu finden sein. Da die Ausbautemperatur des Strukturwassers des HT-Katalysators bei noch höheren Temperaturen liegt, wäre wiederum erklärbar, wieso die Aktivität noch weiter voneinander abweicht und wieso das Selektivitätsmaximum erst bei höheren Temperaturen erreicht wird.



**Abb. 7-11:** Vergleich der Kennzahlen aus der zweiten TPReaktion an einem sprühgetrockneten Katalysators mit der Ziel-Stöchiometrie  $H_{1,5}Cs_{2,5}[Mo_{11}VPO_{40}]$  Ist-Stöchiometrie  $H_yCs_{2,1}[Mo_{11}V_{1,1}PO_x]$  (durchgehende Linie) und an einem hydrothermal hergestellten Katalysators mit der Ziel-Stöchiometrie  $H_2Cs_2[Mo_{11}VPO_{40}]$  (24 h Verweilzeit,  $H_2SO_4$ -Ansäuerung) (gestrichelte Linie).

Es ist zu beachten, dass es sich bei der hier dargestellten ST-HPA nicht um genau die gleiche Ziel-Stöchiometrie handelt, jedoch liegt laut Ist-Stöchiometrie eine  $Cs_2$ HPA vor. Der Umsatz an MAC ist am sprühgetrocknetem Katalysator signifikant über dem Umsatz am HT-Katalysator. Auf Grund dessen kann auch hier die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Sprühtrocknung zu den HPAs mit der besseren Performance führt.

Auf einen direkten Vergleich des kristallisierten und hydrothermal hergestellten Katalysators wurde verzichtet, da sich bei beiden Methoden gezeigt hat, dass die Sprühtrocknung die geeignetere Präparationsmethode darstellt. Die weiteren HPAs mit Variationen der Stöchiometrie wurden somit mittels Sprühtrocknung hergestellt.

### 7.1.3 Wolframeinfluss

Auf Grund der in **Abschnitt 2.7.2** dargestellten literaturbekannten Erkenntnisse und den daraus getroffenen Schlussfolgerungen wurde während der Phase der Modellkatalysatorentwicklung eine Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses von Wolfram durchgeführt. Hierfür wurden vier HPA-Katalysatoren, bei denen Wolfram ein bis elf Molybdänatome ersetzt, mittels Sprühtrocknung hergestellt. Als Präparationsmethode wurde die Sprühtrocknung verwendet und als Kalzination die Standardmethode c3. Im Folgenden wird gezeigt, welchen Einfluss die Wolframdotierung auf den Festkörper und die Performance der HPA hat. Die Ergebnisse der Wolframvariationsreihe werden jeweils mit einer wolframfreien HPA verglichen und am Ende dieses Abschnitts diskutiert.

Zu Beginn soll geklärt werden, welche Ist-Stöchiometrie der Katalysatoren erhalten wurde. Die Ergebnisse der berechneten Stöchiometrie sind denen aus den Ergebnissen der RFA-Analyse

ermittelten in **Tabelle 7-2** gegenüber gestellt. Für die Berechnung der Stöchiometrie wurde die Stoffmenge an Phosphor gleich eins und die Stoffmengen der restlichen Komponenten ins Verhältnis gesetzt.

**Tabelle 7-2:** HPA-Katalysatoren der Wolframvariationsreihe mit Ziel- und Ist-Stöchiometrie laut RFA-Analyse. (y: Ladungsausgleich – Cs-Anteil, x: Sauerstoffanteil im Keggin, ohne Defekte = 40)

Katalysator	Ziel-Stöchiometrie	Ist-Stöchiometrie
W <sub>0</sub> HPA	H <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> [Mo <sub>11</sub> W <sub>0</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1</sub> O <sub>40</sub> ]	H <sub>y</sub> Cs <sub>1,7</sub> [Mo <sub>11,2</sub> V <sub>1,1</sub> P <sub>1</sub> O <sub>x</sub> ]
W <sub>1</sub> HPA	H <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> [Mo <sub>10</sub> W <sub>1</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1</sub> O <sub>40</sub> ]	H <sub>y</sub> Cs <sub>1,8</sub> [Mo <sub>9,9</sub> W <sub>1,4</sub> V <sub>1,0</sub> P <sub>1</sub> O <sub>x</sub> ]
W <sub>2</sub> HPA	H <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> [Mo <sub>9</sub> W <sub>2</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1</sub> O <sub>40</sub> ]	H <sub>y</sub> Cs <sub>2,0</sub> [Mo <sub>8,9</sub> W <sub>2,6</sub> V <sub>1,0</sub> P <sub>1</sub> O <sub>x</sub> ]
W <sub>5</sub> HPA	H <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> W <sub>5</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1</sub> O <sub>40</sub> ]	H <sub>y</sub> Cs <sub>1,9</sub> [Mo <sub>5,8</sub> W <sub>5,5</sub> V <sub>1,0</sub> P <sub>1</sub> O <sub>x</sub> ]
W <sub>11</sub> HPA	H <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> [W <sub>11</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1</sub> O <sub>40</sub> ]	H <sub>y</sub> Cs <sub>2,1</sub> [W <sub>12,5</sub> V <sub>1,1</sub> P <sub>1</sub> O <sub>x</sub> ]

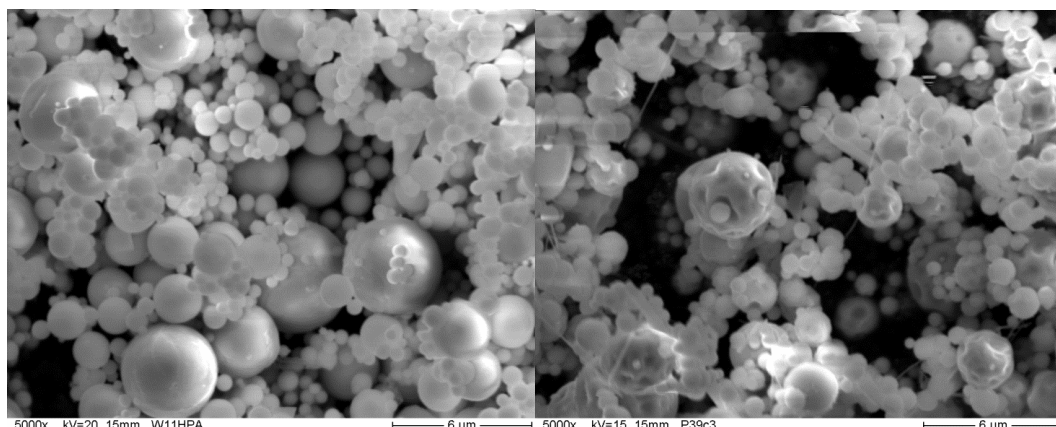
Die Ziel-Stöchiometrien wurde bei allen Katalysatoren nicht exakt erreicht. Es liegen leichte Abweichungen vom Versalzungsgrad, Mo/W-Verhältnis und Vanadiumanteil vor. Im Rahmen des relativ hohen Messfehlers der RFA wurde die Ziel-Stöchiometrie jedoch weitestgehend erhalten und unterschiedliche Wolframanteile eingebracht.

In **Tabelle 7-3** sind die gemessenen BET-Oberflächen aufgeführt. Die Ergebnisse deuten auf eine Abnahme der spezifischen Oberfläche mit steigendem Wolframanteil hin.

**Tabelle 7-3:** BET-Oberflächen der im Rahmen der Wolframvariationsreihe präparierten HPA-Katalysatoren.

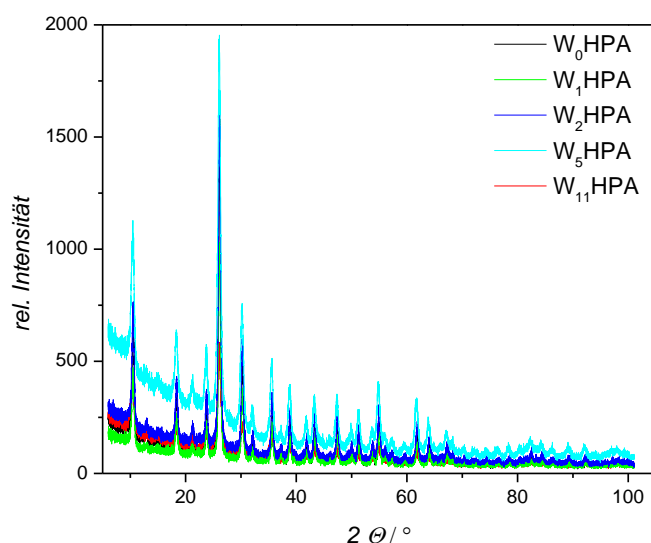
Katalysator	BET-Oberfläche / (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
W <sub>0</sub> HPA	8 (Charge1) / 31 (Charge2)
W <sub>2</sub> HPA	4
W <sub>11</sub> HPA	2

Diese Tendenz wird durch die REM-Aufnahmen bestätigt. Wie in **Abb. 7-12 links** zu sehen weist die W<sub>11</sub>HPA sehr glatte Kugeloberflächen auf, wohingegen die Mo<sub>11</sub>HPA, **rechts** zu sehen, viele Ausbuchtungen besitzt, was ebenfalls zu einer Vergrößerung der Oberfläche führt. Die REM-Aufnahmen der W<sub>1</sub>HPA ähneln der Mo<sub>11</sub>HPA. Die Katalysatoren W<sub>2</sub>HPA und W<sub>5</sub>HPA gleichen in ihrer Beschaffenheit eher der glatten Kugeloberfläche der W<sub>11</sub>HPA, besitzen jedoch noch vereinzelte Einbuchtungen. Die REM-Aufnahmen dieser Katalysatoren sind dem Anhang (**Abb. 11-9**) zu entnehmen.



**Abb. 7-12:** REM-Aufnahmen der W<sub>11</sub>HPA (links) und einer Mo<sub>11</sub>HPA (rechts).

Fournier *et al.* zeigte bereits 1992 in seiner Publikation, dass Mo- und W-HPA isomorph zueinander vorliegt. Es lässt sich sowohl im Ausgangszustand als auch bei Temperaturerhöhung kein struktureller Unterschied der verschiedenen HPAs feststellen. [Fournier1992] Dies ist auch innerhalb der Wolframvariationsreihe zu beobachten, es sind keine signifikanten strukturellen Unterschiede in den XRDs zu erkennen (Abb. 7-13).

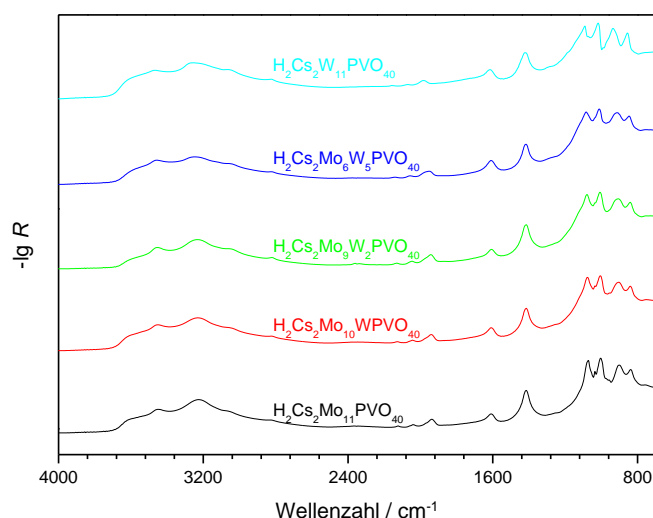


**Abb. 7-13:** XRDs der HPA-Katalysatoren aus der Wolframvariationsreihe.

Alle Katalysatoren der Wolframreihe wurden mittels DRIFTS (bei RT unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre) vermessen (siehe Abb. 7-14). Bei den gemischten HPAs mit Molybdän und Wolfram entstehen keine neuen Banden oder Schultern. Dies lässt darauf schließen, dass Wolfram in die Primärstruktur eingebaut wird und nicht separate rein wolframhaltige HPA ausbildet. Molybdän in [MoW<sub>11</sub>PO<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> wird auf einer der zwölf äquivalenten Plätze analog zum Wolfram eingebaut. Altenau *et al.* zeigten diesen Sachverhalt



auch mit ESR-Messungen [Altenau1975]. In **Tabelle 7-4** sind die Wellenzahlen der Bandenmaxima für die weitere Auswertung aufgelistet.

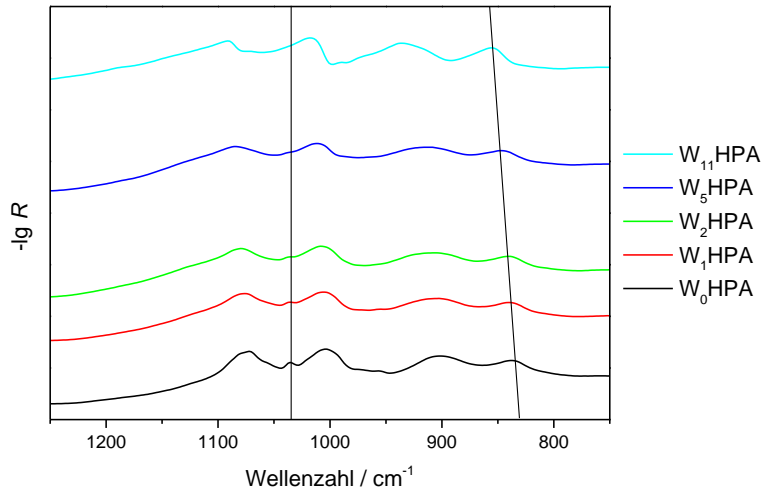


**Abb. 7-14:** DRIFT-Spektren der HPA-Katalysatoren aus der Wolframvariationsreihe (bei RT unter Stickstoffatmosphäre).

Die charakteristischen Banden des Keggin-Clusters konnten bei allen  $W_x$ HPAs nachgewiesen werden. Mit steigendem Wolframanteil der HPA verschieben sich die Metall-Sauerstoffschwingungen sowie die P-O Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen hin (siehe **Tabelle 7-4**). *Misono* zeigte diesen Trend bereits für die reinen  $PW_{12}$ - und  $PMo_{12}$ -HPAs. Die IR-Banden der W-HPA liegen bei höheren Wellenzahlen als die der Mo-HPA. [Rocchicciolini1976, Misono1987] Die Verschiebung der Schwingungsbanden kann auf die stärkere Bindung zum Wolfram zurückgeführt werden. Demnach werden höhere Schwingungsfrequenzen benötigt, um die Bindung anzuregen. Zur Verdeutlichung der Bandenverschiebung ist in **Abb. 7-15** eine Hilfslinie durch die (M-O<sub>b</sub>-M)-Valenzschwingung gelegt.

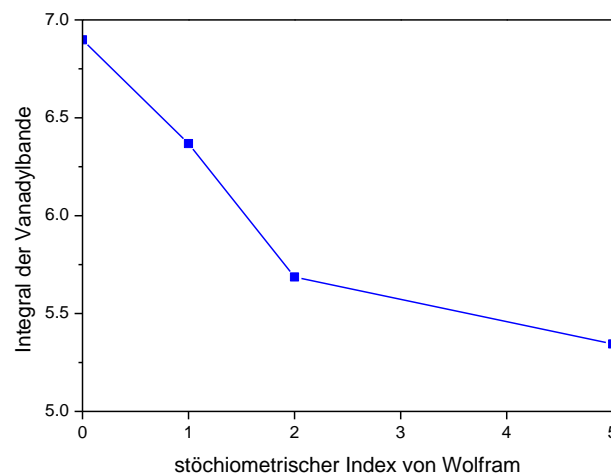
**Tabelle 7-4:** Bandenzuordnung der Wolframvariationsreihe. (Alle Angaben in  $cm^{-1}$ )

Katalysator	$\nu(O-H)$	$\nu(M-O-M)$	$\delta(O-H)$	$\delta_{KW}(O-H)$	$\nu(P-O)$	$\nu(V=O)$	$\nu(M=O_t)$	$\nu(M-O_e-M)$	$\nu(M-O_b-M)$
$W_0$ HPA	3448 3228	2121 2040 / 1936	1417	1608	1072	1033	1004	902	838
$W_1$ HPA	3450 3232	2127 2048 / 1940	1415	1610	1076	1035	1004	904	838
$W_2$ HPA	3453 3232	2130 2046 / 1943	1414	1608	1079	1035	1008	906	840
$W_5$ HPA	3457 3245	2140 2055 / 1953	1415	1610	1083	/	1012	910	846
$W_{11}$ HPA	3467 3247	2156 2069 / 1982	1419	1612	1091	/	1018	935	858



**Abb. 7-15:** DRIFT-Spektren der Wolframvariationsreihe im Bereich von 1250 bis 750  $\text{cm}^{-1}$ , mit Hilfslinien bei 1035  $\text{cm}^{-1}$  (links) und Führungslinie zur Verdeutlichung der Bandenverschiebung im Bereich von 857-834  $\text{cm}^{-1}$  (rechts).

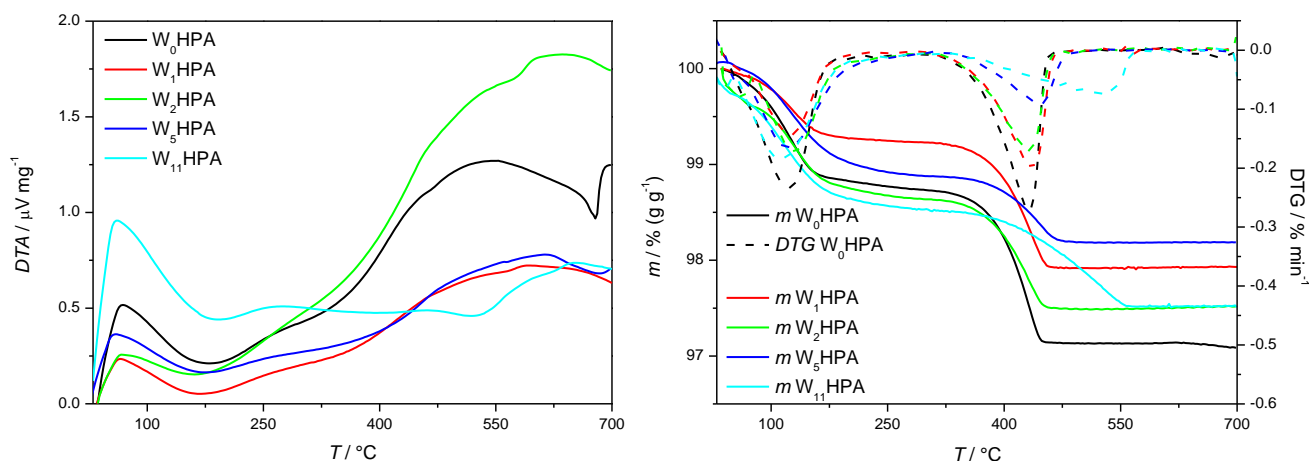
Die Vanadylbande bei 1035  $\text{cm}^{-1}$  in **Abb. 7-15** nimmt mit dem Wolframanteil ab. Die Bestimmung der Elementkomposition (**Tabelle 7-2**) hat jedoch ergeben, dass der Anteil an Vanadium nicht durch die Dotierung mit Wolfram erniedrigt wird. Da Vanadium jedoch nicht nur als Vanadylspezies vorliegen kann, schließt dies eine Abnahme der Vanadylbande nicht aus. Um die Interpolante der Vanadylbande aufzulösen erfolgte eine Gaußinterpolation. Der Bereich von 960 bis 1100  $\text{cm}^{-1}$  wurde mit Hilfe von vier Gaußfunktionen angefitet. Die Grenzen der Peakzentren wurden auf 950-973, 1004-1009, 1032-1037 und 1070-1085  $\text{cm}^{-1}$  festgelegt. Für die Fläche der Vanadylbande ergab sich in Abhängigkeit der Wolframdotierung das in **Abb. 7-16** gezeigte Diagramm. Eine Anpassung der reinen Wolfram-HPA war mit diesen Eingrenzungen nicht zufriedenstellend möglich und wird deshalb nicht mit aufgeführt.



**Abb. 7-16:** Integral der Vanadylbande (1035  $\text{cm}^{-1}$ ), ermittelt über Gauß-Interpolation in Abhängigkeit des Wolframanteils.

Die Vanadylbande und somit der Anteil an Vanadylspezies, die gemäß Literatur mitverantwortlich ist für die Aktivität der HPA, nimmt offensichtlich mit dem Anteil an Wolfram in der HPA ab. Dies könnte eine Herabsetzung der Aktivität bewirken, was auch in den TPReaktionsexperimenten bestätigt wird (siehe **Abb. 7-18**).

Ein besonderes Interesse dieser Versuchsreihe lag auf der Stabilität der HPA. Die Untersuchungen hierzu fanden mit Hilfe der TG/DTA statt. Als Versuchsmethode diente die unter **Abschnitt 4.2.3** beschriebene Methode 700Ar (50 mg HPA, 10 K min<sup>-1</sup>, 30-700 °C, 100 ml min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>). **Abb. 7-17 links** zeigt das DTA-Signal dieser Messungen. Nur bei der reinen Molybdovanadophosphorsäure konnte ein scharfer exothermer Zersetzungspike in die Oxide beobachtet werden. Im Messbereich bis 700 °C konnte die Zersetzung in die Oxide bei allen wolframdotierten HPAs nicht beobachtet werden. Dies geht mit der Aussage von *Misono* einher, welcher ebenfalls für W-HPAs eine höhere Stabilität als für Mo-HPAs postulierte [Misono1987].



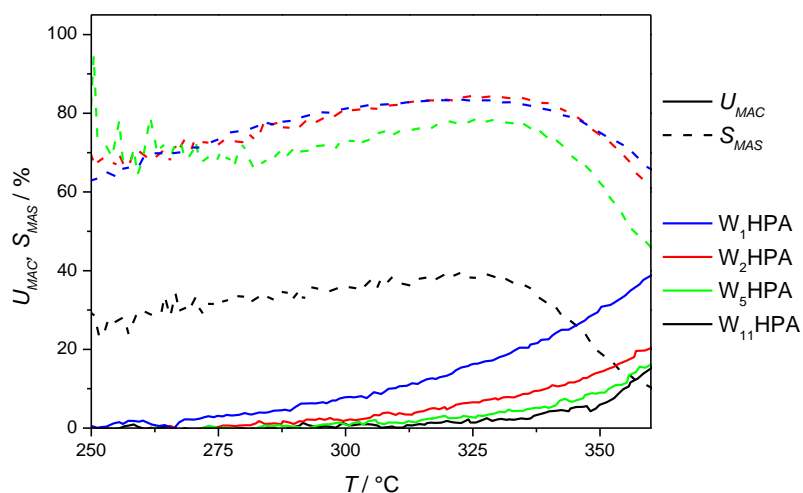
**Abb. 7-17:** DTA-Kurven (**links**), TG- und DTG-Kurven (**rechts**) der HPA-Katalysatoren mit Wolframvariation, vermessen mit der Methode 700Ar (50 mg HPA, 10 K min<sup>-1</sup>, 30-700 °C, 100 ml min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>).

Anhand des TG-Diagramms in **Abb. 7-17 rechts** ist zu erkennen, dass bei einem Wolframanteil von null bis zwei keine signifikante Verschiebung der Ausbautemperatur des konstitutionellen Wassers auftritt. Die Ausbaugeschwindigkeit wird bei diesen Wolframanteilen ebenfalls nicht verändert, da die Steigung der Massenabnahme annähernd identisch verläuft. Bei der W<sub>5</sub> und W<sub>11</sub>HPA findet der Ausbau des Strukturwassers immer langsamer statt. In **Tabelle 7-5** sind die Eckdaten der TG/DTA-Messung tabellarisch zusammengefasst. Wie die einzelnen Kennzahlen ermittelt wurden ist **Kapitel 4.3.1** zu entnehmen.

**Tabelle 7-5:** Übersicht TG/DTA-Daten der Katalysatoren mit Wolfram und zum Vergleich die einer W-freien HPA.

Kat.	TG-Signale			DTA-Signal	
	Starttemperatur	Endtemperatur	$\Delta m_{\text{H}_2\text{O, konst.}} / m$	$T_{\text{Onse}}$	$T_{\text{Zersetzung}}$
	Ausbau des $\text{H}_2\text{O}_{\text{konst.}}$	Ausbau des $\text{H}_2\text{O}_{\text{konst.}}$	$m$	$t$	$^{\circ}\text{C}$
	$T_{\text{aus}} / ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{aus, ende}} / ^{\circ}\text{C}$	$/ \% (\text{g g}^{-1})$	$/ ^{\circ}\text{C}$	
<b>W<sub>0</sub>HPA</b>	308	467	-1,6	390	679 scharf exotherm
<b>W<sub>1</sub>HPA</b>	317	471	-1,3	388	/
<b>W<sub>2</sub>HPA</b>	315	472	-1,1	384	/
<b>W<sub>5</sub>HPA</b>	334	501	-0,7	395	/
<b>W<sub>11</sub>HPA</b>	339	573	-1,0	421	/

Diese Ergebnisse sollen im Folgenden noch mit der Performance korreliert werden. Dafür sind in **Abb. 7-18** an HPAs mit unterschiedlichem Wolframanteil die erzielten Umsätze und Selektivitäten zu MAS abgebildet. Eine deutliche Abnahme der MAS-Selektivität und der Aktivität mit steigendem Wolframanteil ist ersichtlich. Die mit steigendem Wolframanteil geringer werdende Katalysatoroberfläche wird hierfür mitverantwortlich sein, aber auch die Abnahme der Konzentration der Vanadyspezies könnte eine wichtige Rolle spielen.



**Abb. 7-18:** Umsatz an MAC und Selektivität zu MAS aus TPReaktionsexperimenten (HPA-Menge: 100 mg, TPReaktionsmethode 2).

Die MSA-Selektivitäten der W<sub>1</sub>HPA und W<sub>2</sub>HPA liegen in einem Bereich von um die 80 %. Die W<sub>5</sub>HPA zeigt bereits eine etwas niedrigere Selektivität zu MAS um die 70 % und die reine W-HPA hat eine sehr geringe MAS-Selektivität von unter 40 %. *Marchal* stellte ein ähnliches Verhalten bei der Oxidehydrierung von *iso*-Buttersäure fest [Marchal1993]. Da die Katalysatormengen nicht auf die durch Wolfram erhöhte Stoffmenge angepasst wurden liegt auch ein Verdünnungseffekt vor

( $n(W_1\text{HPA}) = 0,047 \text{ mol}$ ,  $n(W_2\text{HPA}) = 0,045 \text{ mol}$ ,  $n(W_5\text{HPA}) = 0,040 \text{ mol}$ ,  $n(W_{11}\text{HPA}) = 0,033 \text{ mol}$ ). Die signifikante Aktivitätsabnahme von  $W_1\text{HPA}$  auf  $W_2\text{HPA}$  lässt sich damit jedoch nicht erklären. Somit scheint die Abnahme der Aktivkomponente Vanadyl ein primärer Grund für die Aktivitätsabnahme zu sein.

Ein höherer Wolframanteil senkt die Aktivität und die Selektivität zu MAS und ist somit für den Modellkatalysator ungeeignet. Da kein signifikanter Mehrertrag auf die Stabilität der HPA erzielt wurde und außerdem eine weitere Dotierungskomponente das System komplexer gestalten würde, wurde das Einbringen von Wolfram in das Modellkatalysatorsystem nicht weiter verfolgt. Eine wichtige Erkenntnis, die aus diesem Exkurs gewonnen werden kann, ist jedoch, dass Wolfram die Bildung der Vanadylspezies, herabsetzt.

#### 7.1.4 Cäsiumvariation

Die kinetischen und mechanistischen Untersuchungen sollen auch in Hinblick auf den Einfluss des Anteils an konstitutionellem Wassers betrachtet werden. Deshalb wurden zwei unterschiedliche Versalzungsgrade für den Modellkatalysator festgelegt. Außerdem musste der real erzielte Versalzungsgrad bei der Präparation mittels Sprühtrocknung geklärt werden. Deshalb erfolgten die in diesem Abschnitt gezeigte Variation des Cäsiumanteils der HPA und die Bestimmung der Elementkomposition dieser Katalysatoren mittels RFA.

Sowohl die reine Säure als auch die vollversalzte HPA sind aus literaturbekannten Gründen (siehe **Abschnitt 2.6**) als Modellkatalysator uninteressant und wurden deshalb nicht weiter berücksichtigt. Vor diesem Hintergrund erscheint eine Verwendung des Versalzungsgrads von eins und zwei sinnvoll, um den Einfluss der Protonierung auf Kinetik und Mechanismus untersuchen zu können.

Es erfolgte eine Variation des Cäsiumanteils im Bereich von einem bis drei Cäsium-Kationen pro Keggin-Anion, da auf Grund der unter **Abschnitt 7.1.2** beschriebenen Anhaltspunkte eine niedrigere Cäsiumversalzung der Ist-Stöchiometrie im Vergleich zur Ziel-Stöchiometrie bei Cäsiumanteilen  $\geq 2$  zu erwarten war. In **Tabelle 7-6** ist für alle variierten Cäsiumgehalte jeweils ein exemplarisches Ergebnis der Ist-Stöchiometrie aufgeführt. Für die Berechnung wurde die Stoffmenge an Phosphor aus der RFA-Analyse gleich eins und die Stoffmengen der restlichen Komponenten ins Verhältnis gesetzt.

**Tabelle 7-6:** HPA-Katalysatoren der Cäsiumvariationsreihe mit Ziel- und Ist-Stöchiometrie laut RFA-Analyse. (y: Ladungsausgleich – Cs-Anteil, x: Sauerstoffanteil im Keggin, ohne Defekte = 40)

Ziel-Stöchiometrie	Ist-Stöchiometrie
$H_3Cs_1[Mo_{11}P_1V_1O_{40}]$	$H_yCs_{1,0}[Mo_{10,5}P_1V_{1,0}O_x]$
$H_2Cs_2[Mo_{11}P_1V_1O_{40}]$	$H_yCs_{1,7}[Mo_{11,1}P_1V_{1,1}O_x]$
$H_{1,5}Cs_{2,5}[Mo_{11}P_1V_1O_{40}]$	$H_yCs_{2,1}[Mo_{11,0}P_1V_{1,1}O_x]$
$H_1Cs_3[Mo_{11}P_1V_1O_{40}]$	$H_yCs_{2,5}[Mo_{11,3}P_1V_{1,3}O_x]$

Wie auf Basis der unter **Abschnitt 7.1.2** aufgeführten Ergebnisse zu erwarten war, gibt es für die Ist-Stöchiometrie und speziell den Versalzungsgrad bei den HPAs mit einem Cäsiumanteil von größer eins laut RFA-Analyse Abweichungen. Laut RFA-Analyse entspricht der Versalzungsgrad der Cs<sub>1</sub>HPA dem Soll, bei den höher versalzten HPAs werden niedrigere Cäsiumanteile erhalten. Weiter ist festzustellen, dass der Vanadiumanteil der HPA mit der Ziel-Stöchiometrie H<sub>1</sub>Cs<sub>3</sub>[Mo<sub>11</sub>PVO<sub>40</sub>] tendenziell erhöht ist. Die Ziel-Stöchiometrie der Cs<sub>1</sub>HPA weist einen erniedrigten Molybdänanteil auf. Es ist zu erwähnen, dass die RFA-Analyse mit einem relativ hohen Messfehler behaftet ist und die Werte nicht absolut zu betrachten sind. Es zeigt sich jedoch, dass eine Ziel-Stöchiometrie von H<sub>3</sub>Cs<sub>1</sub>[Mo<sub>11</sub>PVO<sub>40</sub>] auch zu Cs<sub>1</sub>HPA führt und eine Ziel-Stöchiometrie von H<sub>1,5</sub>Cs<sub>2,5</sub>[Mo<sub>11</sub>PVO<sub>40</sub>] benötigt wird, um ein Cs<sub>2</sub>HPA zu erhalten. Somit wurden diese Ziel-Stöchiometrien für die Modellkatalysatoren gewählt.

## 7.2 Die Modellkatalysatoren

Eine Übersicht der durchgeführten Variationen und Endergebnisse ist in **Abb. 7-19** dargestellt. Als Modellkatalysatoren wurden sprühgetrocknete wolframfreie Molybdovanadophosphorsäuren der allgemeinen Stöchiometrie H<sub>4-x</sub>Cs<sub>x</sub>[Mo<sub>11</sub>VPO<sub>40</sub>], mit x: 1; 2 ermittelt. Da mittels Sprühtrocknung nur kleine Mengen von fünf bis zehn Gramm kalzinierten Katalysators erhalten werden, wurde die Herstellung mehrfach wiederholt. Im Folgenden werden die für die kinetischen und mechanistischen Untersuchungen herangezogenen Modellkatalysatoren sowie deren vollständige Charakterisierung vorgestellt und die Ergebnisse zur Reproduzierbarkeit sowie die Stabilitätsuntersuchungen aufgezeigt.



**Abb. 7-19:** Die durchgeführten Variationen bei der Modellkatalysatorermittlung mit den Ergebnissen in grün.

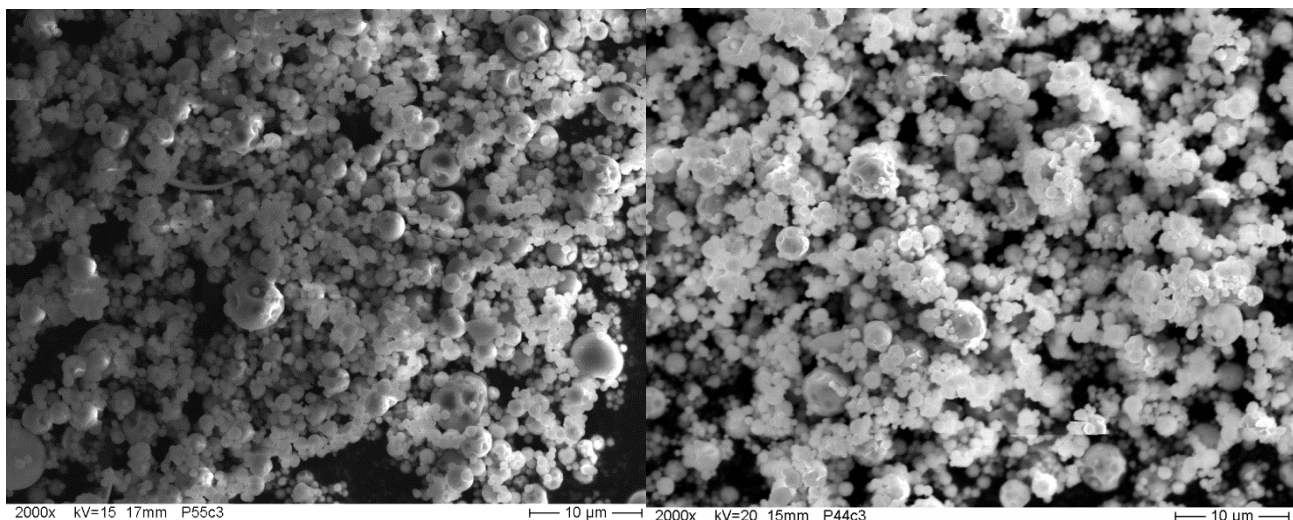
### 7.2.1 Charakterisierung

Bei den Modellkatalysatoren handelt es sich um drei Chargen der Cs<sub>1</sub>HPA und zwei Chargen der Cs<sub>2</sub>HPA. Zur Vereinfachung wurde den HPA-Katalysatoren Kurzbezeichnungen zugewiesen. Die Kurzbezeichnungen der Katalysatoren sowie deren Ziel- und Ist-Stöchiometrie, laut RFA-Analyse, sind in **Tabelle 7-7** zusammen mit den zugehörigen BET-Oberfläche aufgezeigt. Die Probe Cs<sub>1</sub>HPA-1 war an der zur Verfügung stehenden Anlage nicht nach BET auswertbar. Die Oberflächen der beiden anderen Chargen liegen mit 2 und 3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> für die Cs<sub>1</sub>HPAs sowie mit 14 und 18 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> für die Cs<sub>2</sub>HPAs in einem vergleichbaren Bereich. Wie bereits in der Literaturübersicht in **Abschnitt 2.4** und **2.6** erwähnt ist auch in diesem Fall die Katalysatoroberfläche der höher versalzten HPA größer.

**Tabelle 7-7:** Übersicht der als Modellkatalysatoren eingesetzten HPAs mit der Ziel- und Ist-Stöchiometrie laut RFA und den BET-Oberflächen. (y: Ladungsausgleich – Cs-Anteil, x: Sauerstoffanteil im Keggin, ohne Defekte = 40)

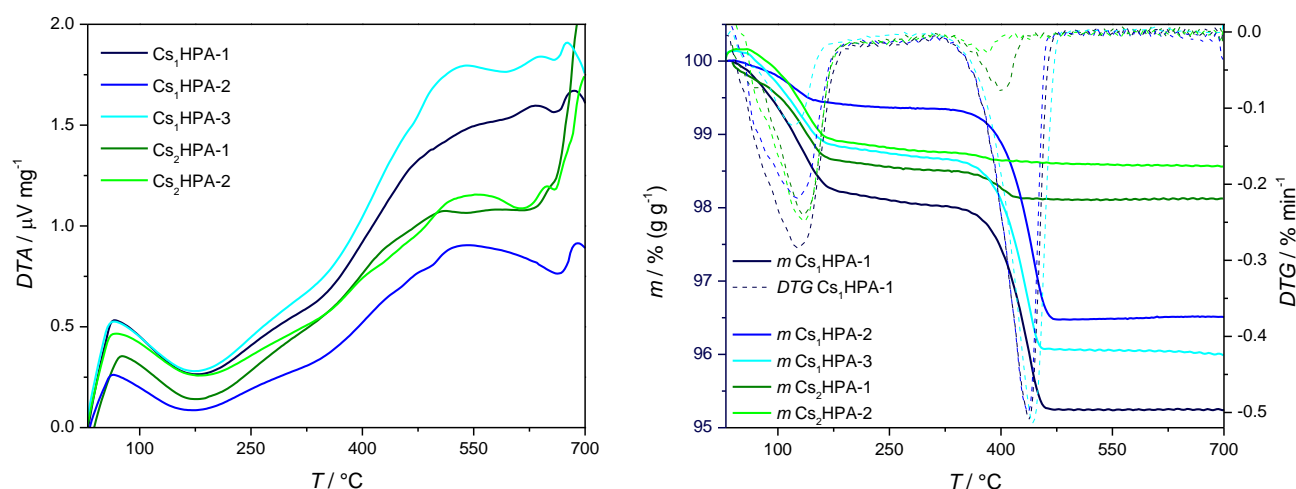
Katalysator– Kurzbezeichnung	Ziel-Stöchiometrie	Ist-Stöchiometrie	BET-Oberfläche / (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
<b>Cs<sub>1</sub>HPA-1</b>	H <sub>3</sub> Cs <sub>1</sub> [Mo <sub>11</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1</sub> O <sub>40</sub> ]	H <sub>y</sub> Cs <sub>1,0</sub> [Mo <sub>10,9</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1,0</sub> O <sub>x</sub> ]	Nicht messbar
<b>Cs<sub>1</sub>HPA-2</b>	H <sub>3</sub> Cs <sub>1</sub> [Mo <sub>11</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1</sub> O <sub>40</sub> ]	H <sub>y</sub> Cs <sub>1,0</sub> [Mo <sub>10,5</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1,0</sub> O <sub>x</sub> ]	2
<b>Cs<sub>1</sub>HPA-3</b>	H <sub>3</sub> Cs <sub>1</sub> [Mo <sub>11</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1</sub> O <sub>40</sub> ]	H <sub>y</sub> Cs <sub>1,0</sub> [Mo <sub>11,2</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1,0</sub> O <sub>x</sub> ]	3
<b>Cs<sub>2</sub>HPA-1</b>	H <sub>1,5</sub> Cs <sub>2,5</sub> [Mo <sub>11</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1</sub> O <sub>40</sub> ]	H <sub>y</sub> Cs <sub>2,1</sub> [Mo <sub>11,0</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1,1</sub> O <sub>x</sub> ]	14
<b>Cs<sub>2</sub>HPA-2</b>	H <sub>1,5</sub> Cs <sub>2,5</sub> [Mo <sub>11</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1</sub> O <sub>40</sub> ]	H <sub>y</sub> Cs <sub>2,2</sub> [Mo <sub>11,1</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1,1</sub> O <sub>x</sub> ]	18

In **Abb. 7-20** sind exemplarisch zwei REM-Aufnahmen dargestellt. Die REM-Aufnahmen der restlichen Modellkatalysatoren sind in **Abb. 11-10** im Anhang zu finden. Zwischen den einzelnen Chargen und den unterschiedlichen Zusammensetzungen ist kein visueller Unterschied in der Morphologie ersichtlich.



**Abb. 7-20:** REM-Aufnahme der Katalysatoren Cs<sub>1</sub>HPA-3 (links) und Cs<sub>2</sub>HPA-1 (rechts) bei 2000-facher Vergrößerung.

Sämtliche Modellkatalysatoren wurden mittels TG/DTA nach der Methode 700Ar vermessen. Anhand des TG- und DTG-Signals in **Abb. 7-21 rechts** lässt sich im Bereich bis 200 °C der Ausbau des Kristallwassers erkennen. Im Temperaturbereich von 300-500 °C wird der Ausbau des konstitutionellen Wassers ersichtlich. Bei den Cs<sub>1</sub>HPAs liegt der Massenverlust des konstituionellen Wassers im Bereich von 2,5-3,0 % (g g<sup>-1</sup>) und ist erwartungsgemäß stärker ausgeprägt als bei den Cs<sub>2</sub>HPAs mit einem Massenverlust von unter 0,5 % (g g<sup>-1</sup>). Die genauen Werte sind **Tabelle 7-8** zu entnehmen. Nach dem Ausbau des Strukturwassers liegen nur noch die massenkonstanten Metalloxide vor und somit tritt keine weitere Massenabnahme auf.



**Abb. 7-21:** DTA-Kurven (**links**) und TG/DTG-Kurven (**rechts**) der Modellkatalysatoren.

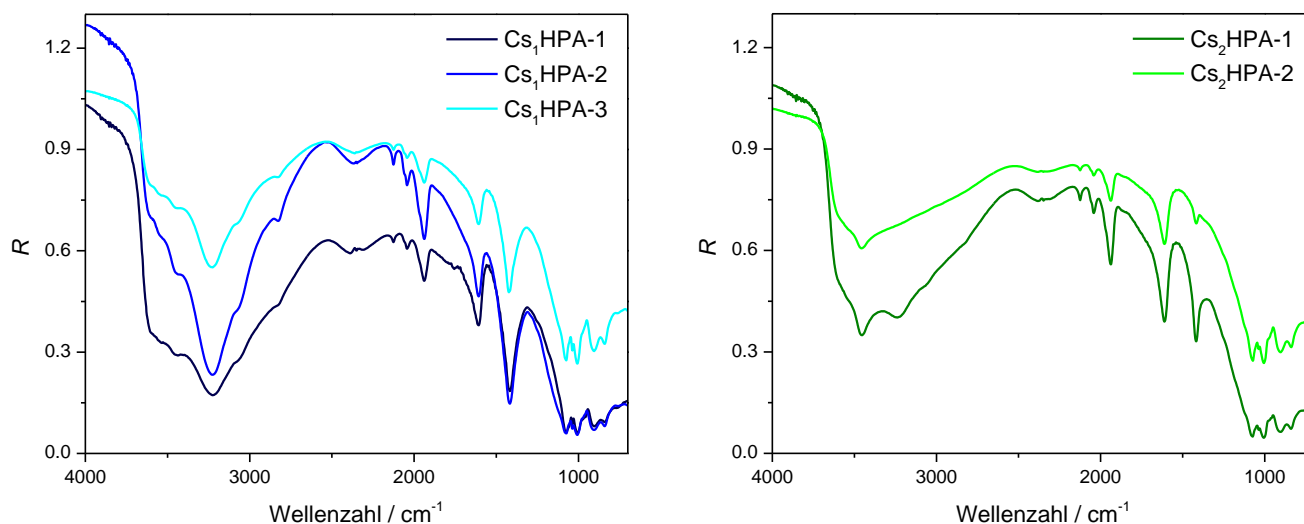
Das DTA-Signal in **Abb. 7-21 links** zeigt bei allen Modellkatalysatoren nicht den scharfen exothermen Peak, wie er durch den abrupten Zerfall in die Oxide entsteht. Dennoch ist im Bereich zwischen 600 und 700 °C bei allen HPAs ein kleiner und relativ breit verlaufender exothermer Peak ersichtlich, der auf einen schleichend ablaufenden Zerfall in die Oxide schließen lässt.

**Tabelle 7-8:** Übersicht TG/DTA-Daten der Modellkatalysatoren.

Kat.	TG-Signale			
	Starttemp. Ausbau des		Endtemp. Ausbau des	$\Delta m_{\text{H}_2\text{O, konst.}}/m$
	H <sub>2</sub> O <sub>konst.</sub>	$T_{\text{aus}} / ^\circ\text{C}$	H <sub>2</sub> O <sub>konst.</sub>	
			$T_{\text{aus, ende}} / ^\circ\text{C}$	$/ \%$
Cs <sub>1</sub> HPA-1		323	476	-2,8
Cs <sub>1</sub> HPA-2		325	476	-2,9
Cs <sub>1</sub> HPA-3		329	480	-2,6
Cs <sub>2</sub> HPA-1		336	433	-0,4
Cs <sub>2</sub> HPA-2		335	404	-0,1
				$T_{\text{Onset}} / ^\circ\text{C}$

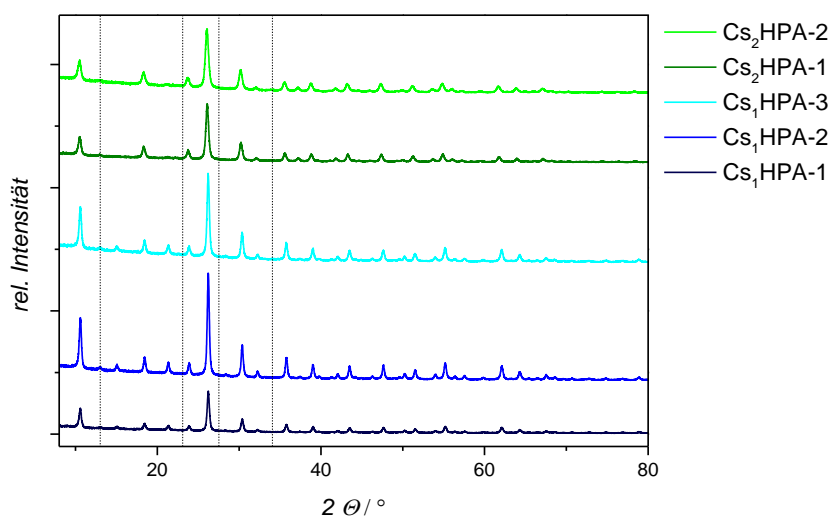


Die mittels DRIFTS aufgenommenen IR-Spektren zeigen für alle Katalysatoren die kegginspezifischen Banden (**Abb. 7-22**). Auf Grund der niedrigeren Anzahl an Protonen in den Cs<sub>2</sub>HPAs sind die OH-Banden des konstitutionellen Wassers bei 3229 cm<sup>-1</sup> und 1414 cm<sup>-1</sup> in diesem Fall geringer intensiv als bei den Cs<sub>1</sub>HPAs. Des Weiteren ist auffällig, dass schon kleinste Unterschiede im Versalzungsgrad (siehe **Tabelle 7-7**) bei den Cs<sub>2</sub>HPAs zu deutlich unterschiedlichen Intensitäten der OH-Banden des Strukturwassers führen.



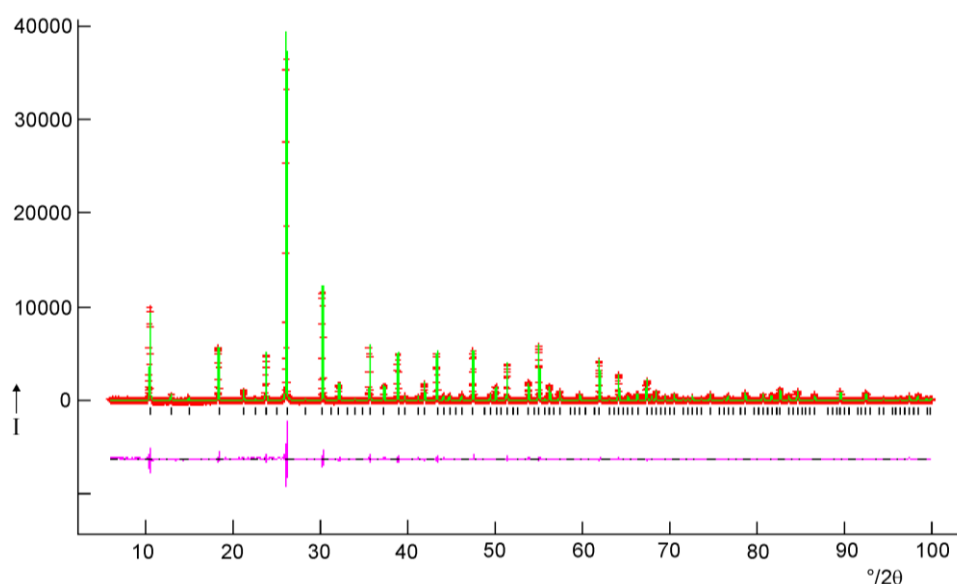
**Abb. 7-22:** DRIFT-Spektren der Modellkatalysatoren Cs<sub>1</sub>HPA (**links**), Cs<sub>2</sub>HPA (**rechts**) (bei RT unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre).

Die Diffraktogramme der Modellkatalysatoren sind in **Abb. 7-23** abgebildet. Zur Verdeutlichung der Beugungswinkel des MoO<sub>3</sub>, welches als für die Katalyse inaktives Material bei den frisch hergestellten Katalysatoren nicht vorhanden sein sollte, sind gestrichelte Linien eingefügt. Es wird ersichtlich, dass kein MoO<sub>3</sub> neben den HPA's vorliegt.



**Abb. 7-23:** XRDs der Modellkatalysatoren. Die gestrichelten Linien markieren ausgewählte Beugungswinkel von MoO<sub>3</sub>.

Für eine der Cs<sub>2</sub>HPAs wurde eine Riedfeldverfeinerung durchgeführt. Das Pulverdiffraktogramm konnte im kubischen Kristallsystem indiziert werden ( $a = 11.78 \text{ \AA}$ , wahrscheinlichste Raumgruppe  $Pn-3m$  (Nr. 224)), was mit Angaben von *Brown et al.* für die HPA Cs<sub>3</sub>[Mo<sub>12</sub>PO<sub>40</sub>] korreliert ( $a = 11.853 \text{ \AA}$ , Raumgruppe  $Pn-3m$  (Nr. 224)), wobei diese Messung bei 280-450 °C stattfand [Brown1977]. Auch *Berndt et al.* identifizierten für Cs<sub>x</sub>H<sub>4-x</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>·n H<sub>2</sub>O die Raumgruppe  $Pn-3$  für  $2 \leq x \leq 4$  [Berndt1998]. Alle detektierten Reflexe der Modellkatalysatoren stimmen mit diesen berechneten Reflexen überein. Somit lässt sich auf Grund der XRDs auf phasenreine HPAs schließen. Jedoch sind geringfügige Unterschiede zwischen der Cs<sub>1</sub>HPA und der Cs<sub>2</sub>HPA festzustellen. Bei allen Cs<sub>1</sub>HPAs treten zwei Reflexe bei 15 und 21 ° deutlicher hervor und bei den Cs<sub>2</sub>HPAs ist ein ausgeprägterer Reflex bei 37 ° ersichtlich.



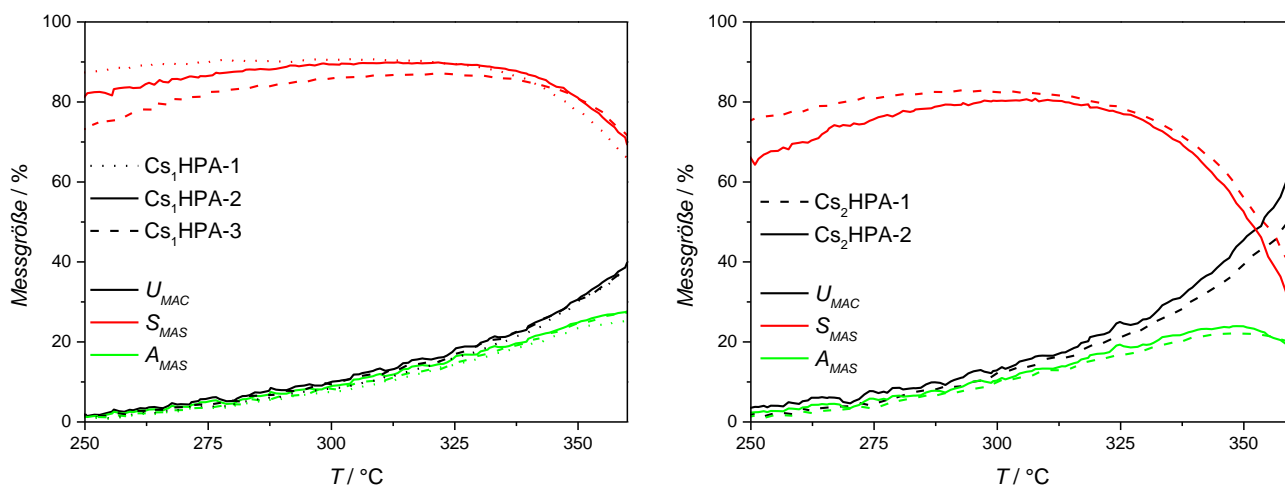
**Abb. 7-24:** Beobachtetes (orangefarbene Kreuze +) und berechnetes (durchgezogene grüne Linie —) Röntgenpulverdiffraktogramm von X<sub>0.7</sub>Cs<sub>2.3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (X = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>), darunter die Differenzkurve (Magenta). Die senkrechten Striche unter der Basislinie zeigen die Positionen der symmetrieerlaubten Reflexe an. [Kantchev2011]

## 7.2.2 Performancetest mittels TPReaktion und Reproduzierbarkeit der Herstellungsmethode

Zur Ermittlung der Performance der Modellkatalysatoren wurden diese nach der TPReaktionsmethode 2 vermessen. Zusätzlich kann anhand dieser Messungen die Reproduzierbarkeit der Herstellungsmethode überprüft werden. Wie bereits vorstehend erwähnt wurde die Cs<sub>1</sub>HPA dreimal und die Cs<sub>2</sub>HPA zweimal nach der als Standardmethode festgelegten Präparationsroute hergestellt. In **Abb. 7-25** sind die Kennzahlenverläufe der fünf Katalysatoren gegen die Temperatur aufgetragen (Cs<sub>1</sub>HPAs (**links**), Cs<sub>2</sub>HPAs (**rechts**)). Beim Vergleich dieser Messungen ist zu beachten,

dass sie aus unterschiedlichen Messzeiträumen stammen und somit durch die unterschiedliche Kalibrierung größere Abweichungen auftreten können.

Generell ist fest zu stellen, dass die Cs<sub>1</sub>HPA eine höhere Selektivität zu MAS als die Cs<sub>2</sub>HPA aufweist, dafür besitzt die Cs<sub>2</sub>HPA eine höhere Aktivität als die Cs<sub>1</sub>HPA. Die beiden Diagramme zeigen weitestgehend vergleichbare Kennzahlenverläufe der reproduzierten HPA. Die Kennzahlenverläufe der Cs<sub>1</sub>HPAs (**Abb. 7-25 links**) sind nahezu deckungsgleich und auch die der Cs<sub>2</sub>HPA (**Abb. 7-25 rechts**) sind vergleichbar.

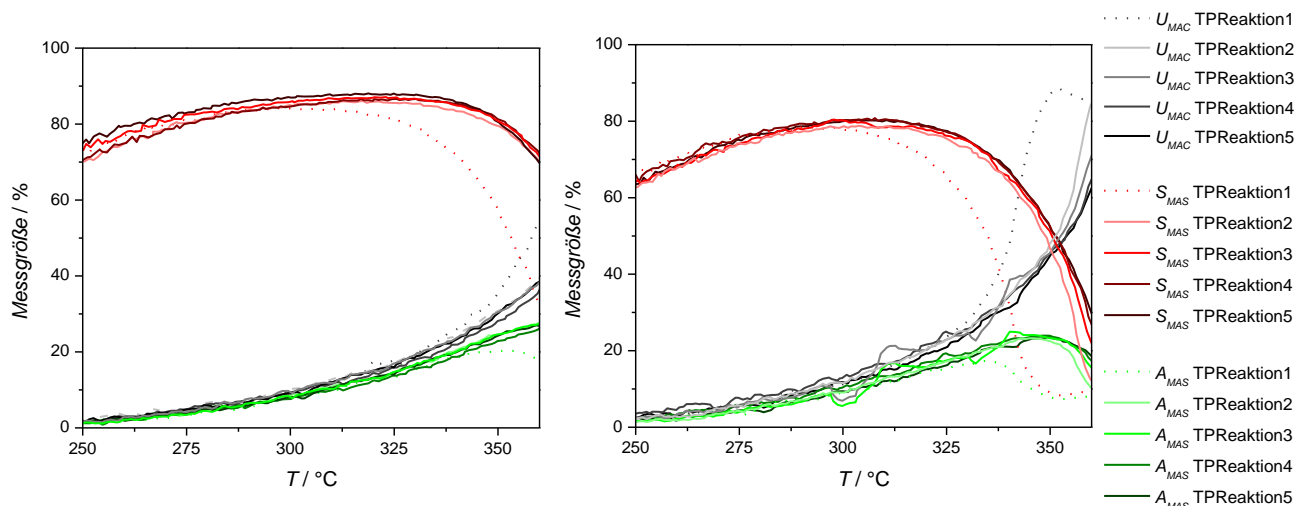


**Abb. 7-25:** Kennzahlen der Modellkatalysatoren jeweils aus der dritten TPReaktion, abweichend Cs<sub>2</sub>HPA-2 aus der vierten TPReaktion (siehe auch **Abb. 7-26 rechts**), Cs<sub>1</sub>HPAs (**links**), Cs<sub>2</sub>HPAs (**rechts**). Die Messungen stammen aus unterschiedlichen Messzeiträumen (HPA-Menge: 100 mg, TPReaktionsmethode 2).

Die Modellkatalysatoren lassen sich auch in Hinblick auf das Selektivitäts-/Umsatzverhalten mit der ermittelten Herstellungsmethode reproduzieren. Da jedoch nicht ganz ausgeschlossen werden kann, dass die auftretenden Abweichungen durch die unterschiedlichen Chargen bedingt sind, werden Versuche zur Variation einzelner Parameter an ein und derselben Katalysatorcharge durchgeführt.

### 7.2.3 Stabilität

Die Stabilität der HPA ist ein entscheidender Faktor im Hinblick auf Langzeitversuche, wie beispielsweise SSITKA-Messungen. Der Modellkatalysator muss eine gewisse Belastung, bedingt durch die Reaktion und die Temperatur, ohne Desaktivierung überstehen, um für diese Art von Versuchen geeignet zu sein. Im **Abb. 7-26** werden Stresstests (TPReaktionsmethode 2 mit fünf anstatt drei Messzyklen) gezeigt, die Hinweise auf die Langzeitstabilität der HPA geben. Diese zeigen, dass die Katalysatoren im Laufe der Laborversuche nicht an Aktivität und Selektivität verlieren und somit für die weiteren Untersuchungen verwendbar sind.



**Abb. 7-26:** Verläufe der Kenngrößen aus dem Stresstest (TPReaktionsmethode 2 mit fünf anstatt drei Messzyklen) der HPA Cs<sub>1</sub>HPA-2 (links) und Cs<sub>2</sub>HPA-2 (rechts).

Für beide Modellkatalysatoren ist in **Abb. 7-26** ein Anstieg der Selektivität und Ausbeute zu MAS und eine Abnahme der Aktivität von der ersten auf die zweite TPReaktion zu beobachten. Dies ist bei allen Messungen der Fall. Im Weiteren Fortgang liefern die TPReaktionen vergleichbare Kennzahlenverläufe. Es handelt sich bei der Kennzahlenänderung von der Ersten auf die Zweite TPReaktion um eine Einfahrprozedur. Eine mögliche Erklärung hierfür sind die durch Sprühtrocknung erhaltenen Drusen, die erst durch die Reaktion und Temperatur vollständig aufplatzen und die kleineren Katalysatorpartikel freisetzen. Eine andere Möglichkeit ist, dass die aktiven Defektstrukturen durch die Vorbehandlung noch nicht vollständig ausgebaut sind und erst im Laufe der ersten TPReaktion ausgebildet werden (siehe auch **Abschnitt 2.9**).

Die Stresstests an den Modellkatalysatoren 1 und 2 konnten zeigen, dass die Katalysatoren ab dem zweiten TPReaktionszyklus reproduzierbare Verläufe liefern und auch nach wiederholten Stressphasen unter Reaktionsbedingungen bis 400 °C kein Performanceabfall auftritt. Somit sind die Modellkatalysatoren auch für länger andauernde Versuche, wie zum Beispiel die SSITKA-Messungen geeignet. Außerdem kann auf Grund der reproduzierbaren Verläufe vom zweiten auf den dritten TPReaktionszyklus, jeweils die dritte TPReaktion für die im Weiteren erfolgenden Vergleiche verwendet werden. Die standardmäßige Fahrweise von drei Zyklen reicht somit aus und ist auch für Messreihen mit Variation des Reaktionsgasgemisches geeignet.

## 8 Ergebnisse - kinetische und mechanistische Untersuchungen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der verschiedenen Studien zum Wassereinfluss und die kinetischen und mechanistischen Untersuchungen an den Modellkatalysatoren präsentiert und diskutiert. Am Ende dieses Kapitels erfolgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse zu ersten mechanistischen Überlegungen.

Als Modellkatalysatoren fanden sprühgetrocknete HPAs mit einem Versalzungsgrad von eins beziehungsweise zwei Anwendung, eine Übersicht der verwendeten Katalysatoren mit den zugehörigen Kurzbezeichnungen ist **Tabelle 8-1** zu entnehmen. Die Modellkatalysatorentwicklung, die Charakterisierung und weitere Details zu den Modellkatalysatoren ist **Abschnitt 6** zu entnehmen.

**Tabelle 8-1:** Übersicht der als Modellkatalysatoren eingesetzten HPAs mit der Ist-Stöchiometrie laut RFA und ihrer Kurzbezeichnung. (y: Ladungsausgleich – Cs-Anteil, x: Sauerstoffanteil im Keggin, ohne Defekte = 40)

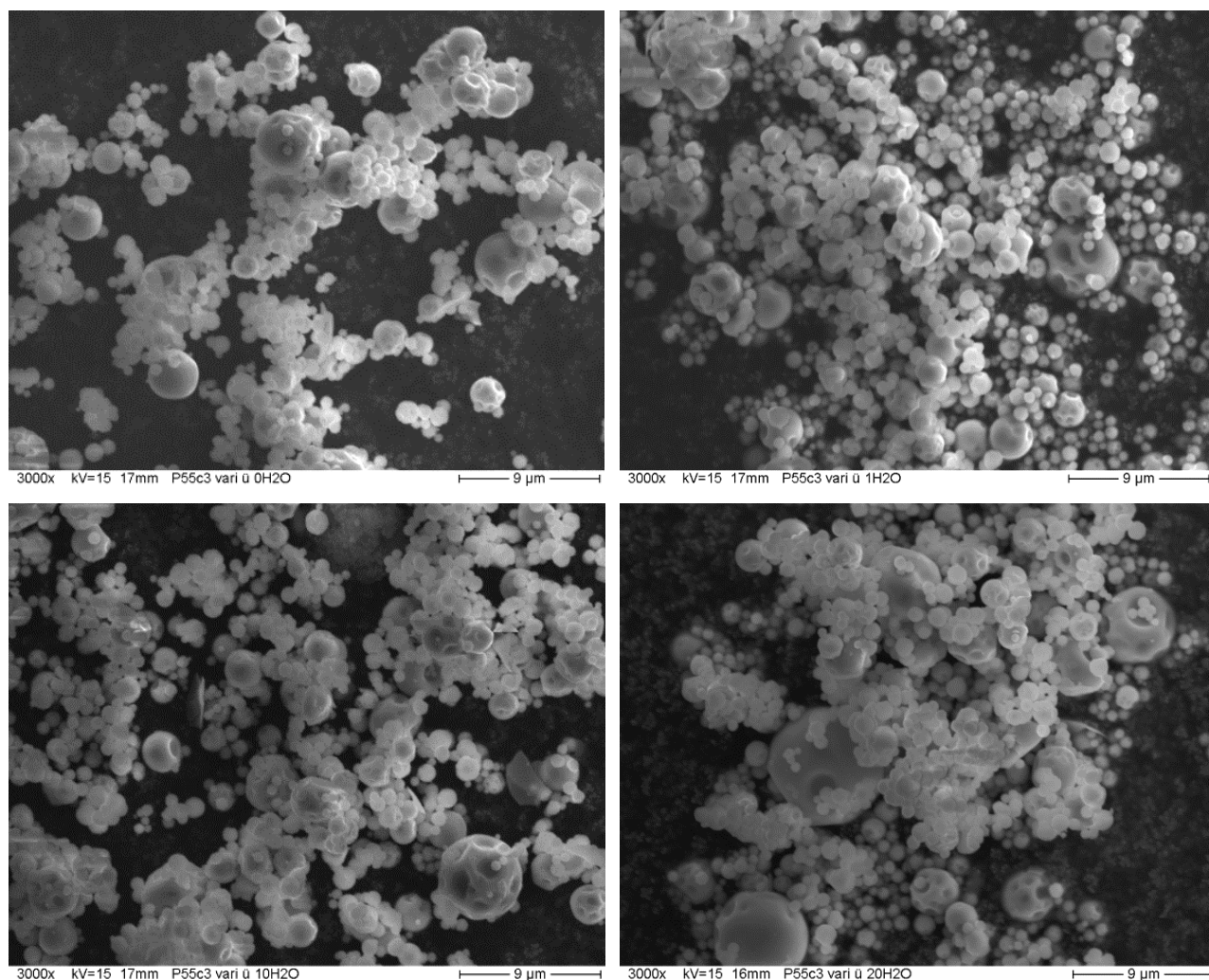
Katalysator- Kurzbezeichnung	Ist-Stöchiometrie
Cs <sub>1</sub> HPA-1	Cs <sub>1,0</sub> H <sub>y</sub> [Mo <sub>10,9</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1,0</sub> O <sub>x</sub> ]
Cs <sub>1</sub> HPA-2	Cs <sub>1,0</sub> H <sub>y</sub> [Mo <sub>10,5</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1,0</sub> O <sub>x</sub> ]
Cs <sub>1</sub> HPA-3	Cs <sub>1,0</sub> H <sub>y</sub> [Mo <sub>11,2</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1,0</sub> O <sub>x</sub> ]
Cs <sub>2</sub> HPA-1	Cs <sub>2,1</sub> H <sub>y</sub> [Mo <sub>11,0</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1,1</sub> O <sub>x</sub> ]
Cs <sub>2</sub> HPA-2	Cs <sub>2,2</sub> H <sub>y</sub> [Mo <sub>11,1</sub> P <sub>1</sub> V <sub>1,1</sub> O <sub>x</sub> ]

### 8.1 Wassereinfluss auf den Festkörper - Untersuchungen zu Morphologie, Ausbau des konstitutionellen Wassers und den Oberflächen-OH-Gruppen

Nachdem nun Modellkatalysatoren mit einer für den Labormaßstab ausreichenden Stabilität und einer guten Performance ermittelt wurden, können an diesen die Untersuchungen zum Wassereinfluss auf den Festkörper stattfinden. Es stellt sich hierbei zum einen die Frage, ob Wasser im Feed die Ausbautemperatur des konstitutionellen Wassers beeinflusst, und zum anderen, wie Wasser sich auf die Oberflächen-OH-Gruppen, unter anderem die des konstitutionellen Wassers, auswirkt. Des Weiteren ist zu klären, welchen Einfluss die Temperatur auf den Katalysator und die Oberflächen-OH-Gruppen besitzt und ob sich die Morphologie des Katalysators durch die Reaktion mit unterschiedlichen Wasseranteilen verändert. Im Folgenden sind die Ergebnisse der TG/DTA-Untersuchungen zur Ausbautemperatur des Strukturwassers und der DRIFTS-Studie der Oberflächen-OH-Gruppen aufgezeigt. Als Erstes finden sich in diesem Kapitel REM-Aufnahmen der Ausbauproben nach TPReaktionsexperimenten mit unterschiedlichen Wasseranteilen im Feed.

### 8.1.1 Wassereinfluss auf die Morphologie des Festkörpers

Ein möglicher Einfluss des Wassers könnte die Veränderung der Katalysator-Morphologie sein. Eine Veränderung der Oberfläche und der Beschaffenheit der Katalysatorpartikel können auch Auswirkungen auf die Katalysatorperformance haben. Um dies auszuschließen, wurden REM-Aufnahmen von verschiedenen Ausbauproben angefertigt. In [Abb. 7-20 links](#) ist der Ausgangszustand des Katalysators vor den TPReaktionsexperimenten zu sehen. Bei diesem exemplarischen Katalysator handelt es sich um eine sprühtrocknete HPA mit der entsprechenden Morphologie, die bereits in [Abschnitt 7](#) beschrieben wurde.



**Abb. 8-1:** REM-Aufnahmen der Ausbauproben von Cs<sub>1</sub>HPA-3 nach TPReaktionsexperimenten in Gegenwart von a) 0 % (l l<sup>-1</sup>) b) 1 % (l l<sup>-1</sup>), c) 10 % (l l<sup>-1</sup>) und d) 20 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O in der Gasphase in allen Phasen der TPReaktion (3000-fache Vergrößerung).

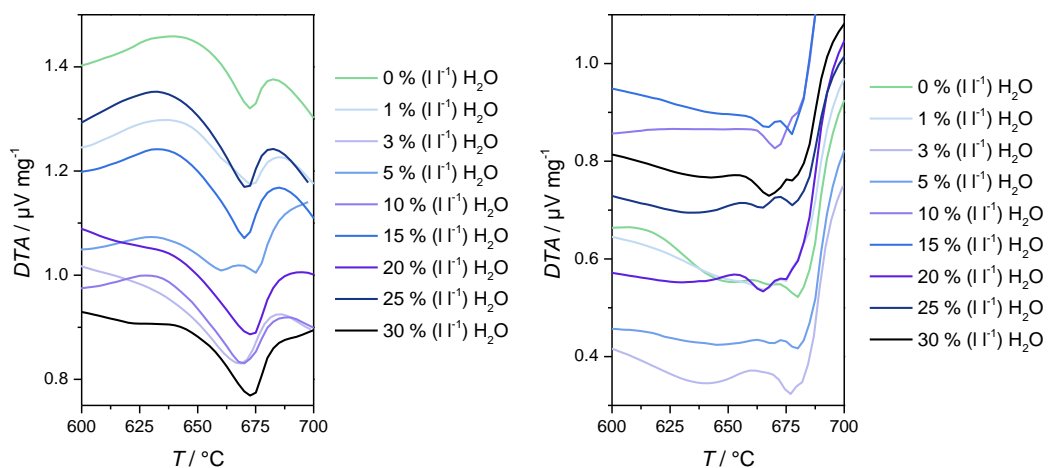
In [Abb. 8-1](#) sind die REM-Aufnahmen der Ausbauproben des in [Abb. 7-20 links](#) gezeigten Katalysators nach TPReaktionsexperimenten mit unterschiedlichen Wasseranteilen im Feed zu sehen. Sowohl die Partikel nach einer TPReaktion ohne Wasser als auch nach der TPReaktion mit 20 % (l l<sup>-1</sup>) Wasser in der Gasphase zeigen keine Veränderung der Morphologie im Vergleich zu den Katalysatorpartikeln im Ausgangszustand.

### 8.1.2 TG/DTA–Untersuchungen

Mittels TG/DTA können Aussagen über den Wasserausbau und die Zersetzung getroffen werden. Nach dem Ausbau des Kristallwassers bilden sich durch den Ausbau des konstitutionellen Wassers, wie auch durch den Ausbau von Vanadium und Molybdän, Defektstrukturen aus, die als aktive Spezies betrachtet werden (**Abschnitt 2.9**) [Ressler2005, Ilkenhans1995]. Des Weiteren beginnt mit dem vollständigen Ausbau des konstitutionellen Wassers die Zersetzung in die Oxide [Ilkenhans1995]. Diese zwei Punkte sind von großer Bedeutung für die HPA-Katalyse: zum einen für die Aktivierung und zum anderen für die Stabilität.

Um einen detaillierteren Einblick in das Ausbauverhalten des Strukturwassers der Modellkatalysatoren im Zusammenhang mit dem Wasseranteil in der Gasphase zu erhalten, erfolgten TG/DTA–Messungen mit unterschiedlichen Volumenanteilen an Wasser im Feed. Die Variation erfolgte im Bereich von 0 bis 30 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) (Rest: Argon). Bei jeder Wasserkonzentration erfolgen mindestens zwei Messungen, um die Reproduzierbarkeit zu prüfen.

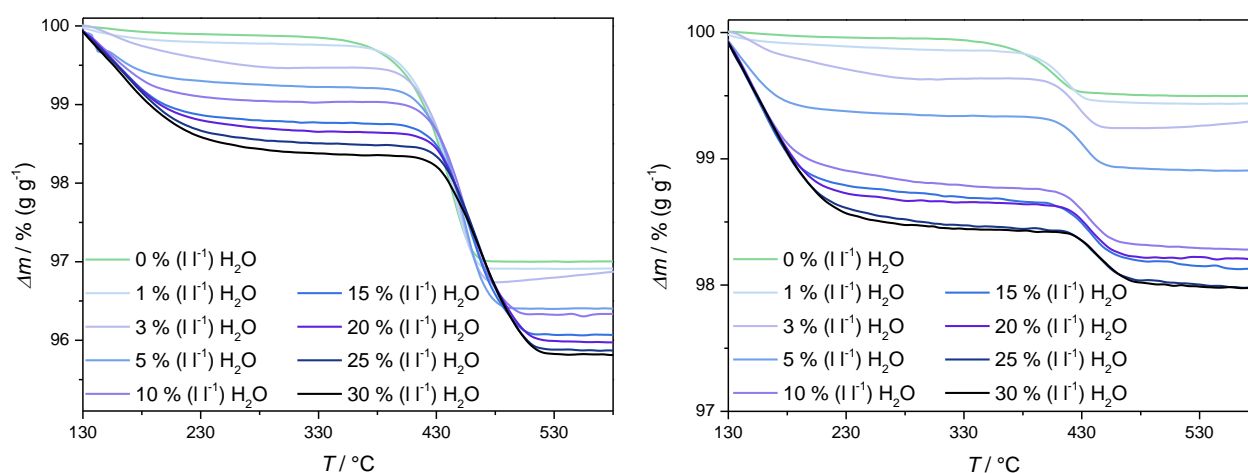
Aus den DTA–Kurven lässt sich die vollständige Zersetzung der HPA in die Oxide beobachten. In **Abb. 8-2** sind für beide Katalysatoren die DTA–Kurven mit unterschiedlichem Wasseranteil im Feed im zersetzungsrelevanten Bereich dargestellt. Die exothermen Peaks treten bei allen Messungen im gleichen Bereich auf. Es lässt sich kein Einfluss der Wasserkonzentration auf die vollständige Zersetzung feststellen. Dies bedeutet jedoch nicht, dass die Wasserkonzentration somit irrelevant für die Stabilität der HPA ist. Denn eine Veränderung der beginnenden Zersetzung mit vollständigem Ausbau des Strukturwassers ist trotzdem möglich. Dieser Punkt wird anhand der nachfolgenden TG-Kurven erläutert.



**Abb. 8-2:** Ausschnitt der DTA-Verläufe für die exothermen Zersetzungspeaks in die Oxide, Cs<sub>1</sub>HPA-2 (**links**) und Cs<sub>2</sub>HPA-1 (**rechst**). Variation des Wasseranteils im Feed zwischen 0 und 30 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) [Beißler2013].

Die TG-Kurven zeigen bei HPAs im Normalfall einen zweistufigen Verlauf, der auf einen konstanten Wert im Temperaturbereich größer 600 °C hinausläuft. Die erste Stufe entspricht hierbei dem Ausbau des Kristallwassers und die zweite dem Ausbau des konstitutionellen Wassers.

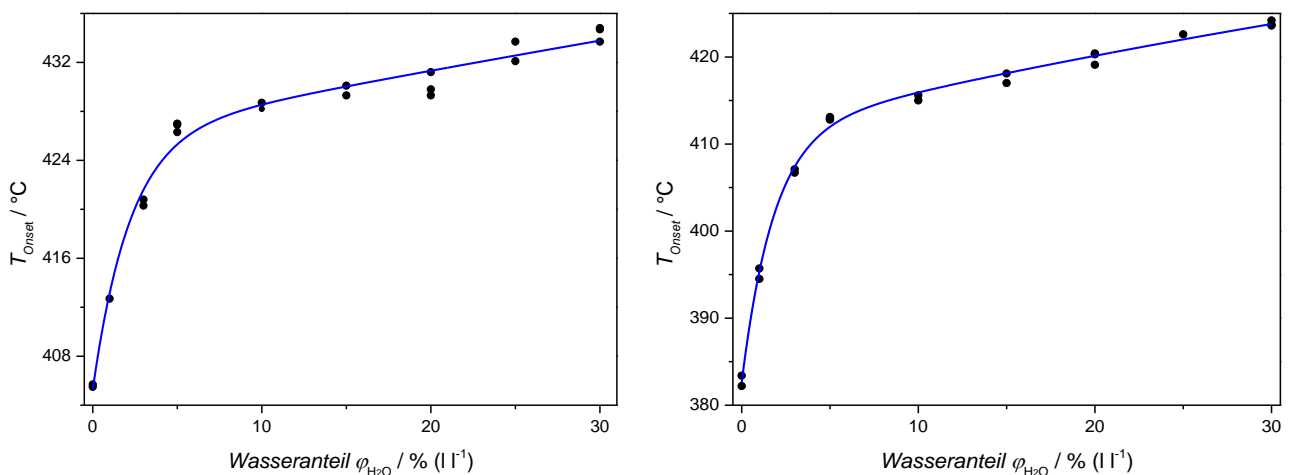
In **Abb. 8-3** sind für beide Modellkatalysatoren exemplarisch für jede Wasserkonzentration jeweils eine TG-Kurve dargestellt. Ein Diagramm aller Messungen ist dem Anhang (**Abschnitt 11.8**) zu entnehmen. Im Temperaturbereich bis 280 °C ist der Ausbau des Kristallwassers zu sehen. Bei Wasserabwesenheit im Feed ist das Kristallwasser bei beiden Katalysatoren bereits bei 130 °C, also der Starttemperatur, nach der einstündigen Spülphase vollständig ausgebaut. Die Massenabnahme in diesem Bereich nimmt mit dem Wasseranteil im Feed zu. So liegt zum Beispiel die Massenabnahme durch Kristallwasser für die Cs<sub>1</sub>HPA bis zu einem Wasseranteil von 10 % (l l<sup>-1</sup>) noch bei < 1 % (g g<sup>-1</sup>), bei einem Wasseranteil von 30 % (l l<sup>-1</sup>) liegt der noch enthaltene Anteil an Kristallwasser bei 1,6 % (g g<sup>-1</sup>). Für die Cs<sub>2</sub>HPA steigt der Anteil an Kristallwasser ebenfalls mit dem Wasserdampfanteil und erreicht bei einem Anteil von 30 % (l l<sup>-1</sup>) Wasserdampf wiederum 1,6 % (g g<sup>-1</sup>). Dies deutet darauf hin, dass der erhöhte Wasseranteil im Feed den Anteil an Kristallwasser entweder sukzessive erhöht oder der Ausbau zu höheren Temperaturen verschoben wird. Das Zweitere scheint aufgrund des Ausbauverhaltens des konstitutionellen Wassers im Bereich von 300 bis 500 °C plausibler. Mit Erhöhung des Wasserdampfanteils ist eine Verschiebung des Ausbautemperaturbereichs des konstitutionellen Wassers zu höheren Temperaturen zu erkennen. Eine Erhöhung der Massenabnahme mit steigendem Wasserdampfanteil ist bei keinem der Cäsiumsalze zu konstatieren (siehe Anhang **Tabelle 11-14** und **Tabelle 11-15**), somit führt ein höherer Wasserdampfanteil zu keiner Erhöhung der Protonenzahl.



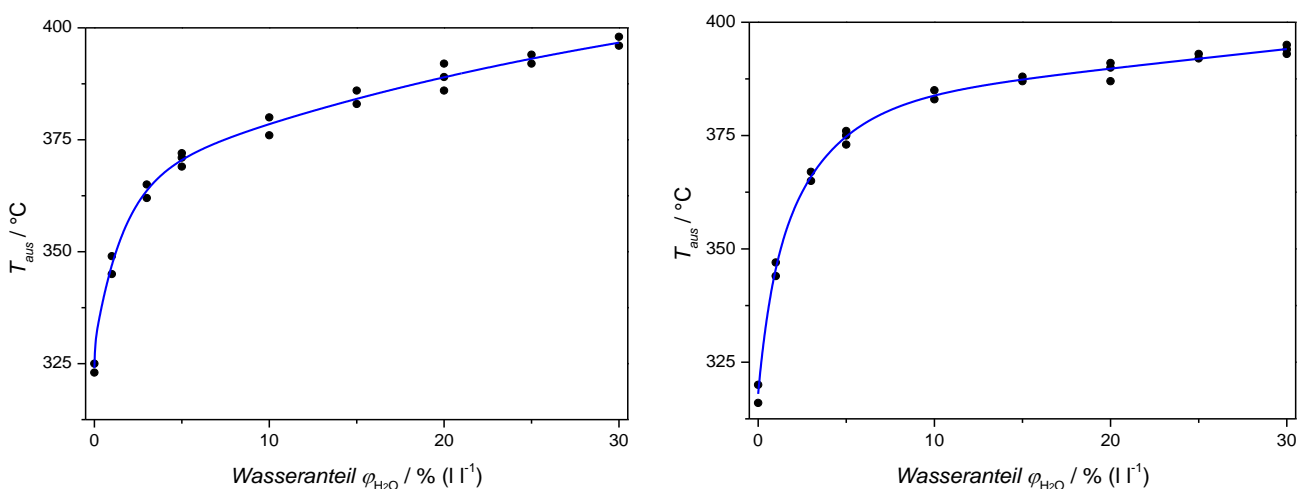
**Abb. 8-3:** Exemplarische TG-Kurven von Cs<sub>1</sub>HPA-2 (**links**) und Cs<sub>2</sub>HPA-1 (**rechts**) mit einem Wasseranteil im Feed von 0 bis 30 % (l l<sup>-1</sup>) [Beißler2013]. (Geringfügige Abweichung der Basislinie im Vergleich zur Korrekturmessung führen zu den vereinzelt Massenzunahmen >530 °C.)



Als Startpunkt für den Ausbau des Strukturwassers kann zum einen die Onset-Temperatur aus der Steigung vor und während des Ausbaus und zum anderen die Starttemperatur des Ausbaus über die DTG-Kurve bestimmt werden. Zur genaueren Betrachtung des Zusammenhangs von Starttemperatur des Strukturwasserausbaus und Wasserdampfanteil sind im Folgenden die Onset-Temperaturen in **Abb. 8-4** und der Startwert des Ausbaupicks im DTG-Signal ( $T_{\text{aus}}$ ) in **Abb. 8-5** gegen den Wasseranteil in der Gasphase dargestellt. Die Cs<sub>2</sub>HPA verzeichnet bis 10 % (l l<sup>-1</sup>) einen stärkeren Anstieg der Ausbautemperatur als die Cs<sub>1</sub>HPA, jedoch verläuft die Kurve bei Wasseranteilen > 10 % (l l<sup>-1</sup>) im Anschluss flacher als bei der Cs<sub>1</sub>HPA. Dies ist besonders in den Diagrammen in **Abb. 8-5** zu sehen. Der Zusammenhang zwischen der Onset-Temperatur mit dem Wasseranteil verläuft, wie zu erwarten, analog der Korrelation der Starttemperatur des Ausbaus ermittelt aus der DTG-Kurve.



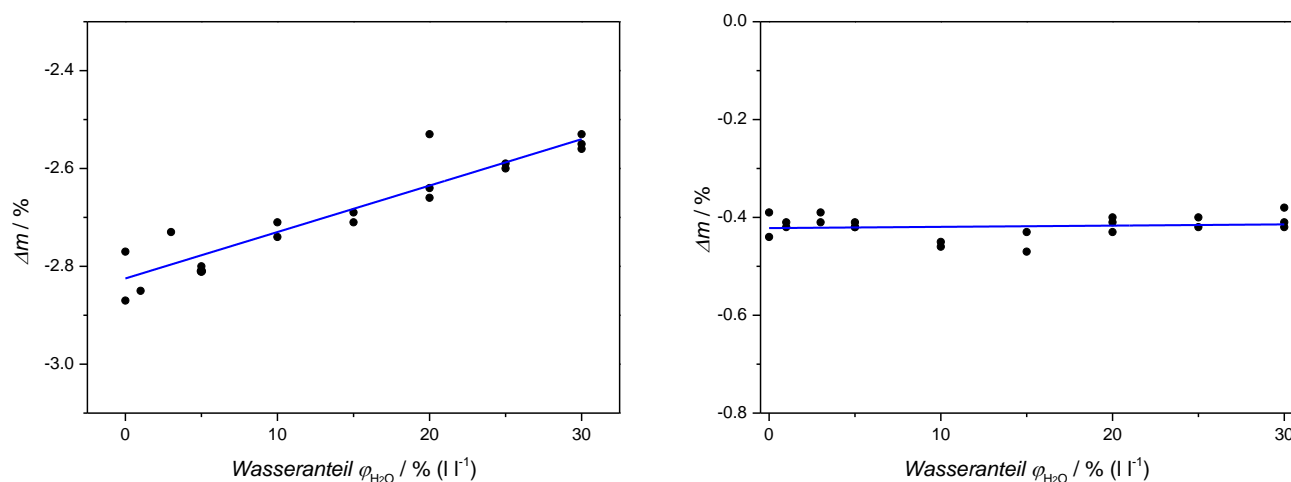
**Abb. 8-4:** Abhängigkeit der Onset-Temperatur von der Wasserkonzentration in der Gasphase, Cs<sub>1</sub>HPA-2 (links); Cs<sub>2</sub>HPA-1 (rechts), (—) Trendlinie [Beißler2013].



**Abb. 8-5:** Abhängigkeit von  $T_{\text{aus}}$  von der Wasserkonzentration in der Gasphase, Cs<sub>1</sub>HPA-2 (links) und Cs<sub>2</sub>HPA-1 (rechts), (—) Trendlinie [Beißler2013].

Zur Veranschaulichung der Massenabnahme bedingt durch den Ausbau des konstitutionellen Wassers, als Funktion der Wasserdampfkonzentration sind in **Abb. 8-6** die aus den TG-Kurven ermittelten Massenabnahmen gegen die Wasserdampfkonzentration aufgetragen. Im Fall der Cs<sub>2</sub>HPA, **Abb. 8-6 rechts**, ist die Massenabnahme unbeeinflusst vom Anteil des Wasserdampfs. Die Massenabnahme liegt bei allen Messungen im Bereich von  $-0,43 \pm 0,05 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ .

Das Cs<sub>1</sub>Salz ist in **Abb. 8-6 links** dargestellt. Hier ist ersichtlich, dass die Cs<sub>1</sub>HPA zu einer geringeren Massenabnahme bei höheren Wasseranteilen im Feed tendiert. Dies bedeutet, dass weniger Strukturwasser ausgebaut wird und Restanteile auch bei hohen Temperaturen im Katalysator verbleiben oder bei höheren Temperaturen schleichend ausgebaut werden. Die Massenabnahme der Cs<sub>2</sub>HPA ist, wie in **Abb. 8-6 rechts** zu sehen, unbeeinflusst von der Wasserdampfkonzentration des Feeds. Das Phänomen, der verringerten Massenabnahme, tritt nur bei der Cs<sub>1</sub>HPA auf, daher ist zu vermuten, dass ein Zusammenhang zwischen der höheren Protonierung der HPA und diesem Effekt besteht. Um dies detaillierter diskutieren zu können, wird in **Gleichung 8-1** die Gleichgewichte der unterschiedlichen HPA-Spezies bis hin zur vollständigen Zersetzung dargestellt.



**Abb. 8-6:** Massenänderung durch den Ausbau des konstitutionellen Wassers gegen die Wasserkonzentration im Feed. Cs<sub>1</sub>HPA-2 (**links**) und Cs<sub>2</sub>HPA-11 (**rechts**) und (—) Trendlinie [Beißler2013].

Nach **Gleichung 8-2** bewirkt der Wasserdampf in der Gasphase das Verschieben des Gleichgewichts auf die Seite des Eduktes. Dies steht im Einklang zu den Ergebnissen der TG-Analyse. Des Weiteren wird bei einem niedrigeren Versalzungsgrad, wie er in der Cs<sub>1</sub>HPA vorliegt, mehr Strukturwasser

---

ausgebaut, dass deutet auf einen stärkeren Effekt beim Monocäsiumsalz hin. Dieser Sachverhalt könnte auch eine Erklärung für die durch Wasserdampf verminderte Massenabnahme sein.

Wie zu Beginn dieses Abschnitts erwähnt, soll der Ausbau des konstitutionellen Wassers im Zusammenhang mit der Ausbildung der katalytisch aktiven Defektstrukturen stehen [Ilkenhans1995]. Somit müsste der mit Wasserdampfkonzentrationserhöhung gemessene Anstieg der Ausbautemperatur des konstitutionellen Wassers zu einer bei höheren Temperaturen einsetzenden Ausbildung der aktiven Spezies und einer damit verbundenen niedrigeren Aktivität führen. Jedoch ist aus der Literatur eine Aktivitätssteigerung im Zusammenhang mit der Wasserdampfkonzentrationserhöhung bekannt [Ernst1987]. Dies ist widersprüchlich, könnte jedoch durch einen überlagerten Effekt bedingt sein. Zur genaueren Untersuchung des Wassereinflusses auf die Kinetik des Systems wurden im Weiteren (**Abschnitt 8.2**) TPReaktionsexperimente mit Wasservariationen durchgeführt.

### 8.1.3 DRIFTS-Messungen

Zur Untersuchung des Katalysators mittels IR-Spektroskopie wurden verschiedene DRIFTS-Messreihen durchgeführt. Für die Ermittlung des Temperatureinflusses erfolgten Messungen ohne zusätzlichem Wasser in der Gasphase sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 300 °C sowie bei einem Wasseranteil von 7 % ( $1\text{ l}^{-1}$ ) bei 150 °C und im Temperaturbereich von 275 °C bis 320 °C. Bei der Studie zum Einfluss der Wasserkonzentration unter Reaktionsbedingungen erfolgten die Messungen bei 300 °C Katalysatortemperatur und unterschiedlichen Wasseranteilen in der Gasphase. Die Ergebnisse zu den verschiedenen Messreihen werden im Folgenden dargestellt und diskutiert.

#### 8.1.3.1 Einfluss der Temperatur

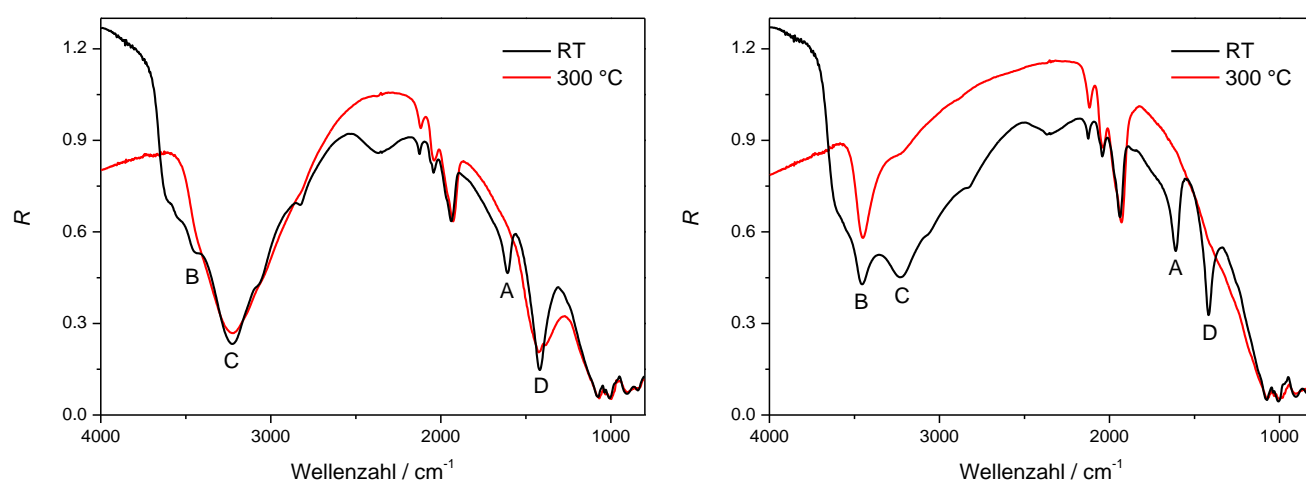
##### *Temperatureinfluss bei Wasserabwesenheit*

Zuerst erfolgt der Vergleich des Katalysators bei Raumtemperatur und 300 °C, jeweils ohne Wasser in der Gasphase. In **Abb. 8-7** sind die DRIFT-Spektren der beiden Modellkatalysatoren dargestellt. Die Keggin-typischen Metall-Sauerstoffschwingungen sind bei beiden HPAs unabhängig von der Temperatur in einer vergleichbaren Intensität zu beobachten.

Bei Raumtemperatur ist bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  (**Abb. 8-7 A**) die OH-Deformationsschwingung von Kristallwasser zu erkennen. Bei 300 °C tritt, wie bereits durch die TG-Messungen zu erwarten, diese Bande bei beiden HPAs nicht auf. Kristallwasser zeigt auch Banden zwischen  $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  (**Abb. 8-7 B**), wobei sich dieser Wellenzahlenbereich mit dem des konstitutionellen Wassers ( $3200\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ ) überschneidet. Ausgehend von der nicht mehr vorhandenen Schwingungsbande bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  ist das Kristallwasser bei 300 °C vollständig aus dem Katalysator ausgebaut. Die Banden im Schwingungsbereich von  $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  bestätigen diesen Ausbau nur bedingt, es sind immer noch Banden bei 300 °C vorhanden. Jedoch ist bereits visuell betrachtet die Gesamtfläche dieses Bereichs bei 300 °C geringer als bei RT, was für einen Ausbau des Kristallwassers spricht. Bemerkenswert ist,

dass die Bande bei der Cs<sub>1</sub>HPA bei ca. 3229 cm<sup>-1</sup> (**Abb. 8-7 C**) (konstitutionelles H<sub>2</sub>O) bestehen bleibt und bei der Cs<sub>2</sub>HPA deutlich zurück geht. Des Weiteren ist die Bande im Bereich von 3450 cm<sup>-1</sup> bei der Cs<sub>2</sub>HPA auch bei 300 °C klar ausgeprägt und verliert nicht im vergleichbaren Maß an Intensität. Der Wellenzahlbereich um 3450 cm<sup>-1</sup> wird laut Literatur (siehe **Abschnitt 2.4**) eher dem Absorptionsbereich von adsorbiertem Wasser oder über Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen OH-Gruppen zugeordnet. Ob adsorbiertes Wasser bei 300 °C ohne Wasser in der Gasphase noch vorhanden ist, ist unklar aber unwahrscheinlich. Kristallwasser ist aufgrund der nicht mehr vorhandenen Bande bei 1610 cm<sup>-1</sup> und den TG-Messungen ebenfalls auszuschließen. Eine Möglichkeit wäre eine andere Art von Strukturwasser, zum Beispiel im Gitter verbleibende Zundelkationen (siehe **Abschnitt 2.2.1**).

Die für das konstitutionelle Wasser charakteristischen Banden bei 3229 (**Abb. 8-7 C**) und 1414 cm<sup>-1</sup> (**Abb. 8-7 D**) sind bei Raumtemperatur stärker ausgeprägt als bei 300 °C. Bei der Cs<sub>1</sub>HPA (**Abb. 8-7 links**) sind diese durch Banden bei 3229 und 1414 cm<sup>-1</sup> auch bei 300 °C weiterhin deutlich erkennbar. Für die Cs<sub>2</sub>HPA (**Abb. 8-7 rechts**), die bereits einen geringeren Anteil an Strukturwasser aufweist, lassen sich bei den genannten Wellenzahlen nur noch sehr geringe Bandenintensitäten, die sich als Schulter darstellen, erkennen. Ein Großteil des Strukturwassers der Cs<sub>2</sub>HPA scheint somit bereits bei 300 °C ausgebaut worden zu sein. Der Ausbau des konstitutionellen Wassers kann bei stationären Bedingungen bei niedrigeren Temperaturen als bei den transienten TG-Messungen (325 °C) stattgefunden haben. Bei der Cs<sub>1</sub>HPA tritt dieses Phänomen nicht in derselben Größenordnung auf. Dies könnte am höheren Anteil an konstitutionellem Wasser in der Cs<sub>1</sub>HPA liegen, da der Ausbau bei stationären Bedingungen einen längeren Zeitraum in Anspruch nimmt. Jedoch wurde über einen Zeitraum von 6 h keine weitere Abnahme der Bandenintensitäten beobachtet. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Ausbautemperatur für diese HPA mit 300 °C auch unter stationären Bedingungen noch nicht erreicht ist.



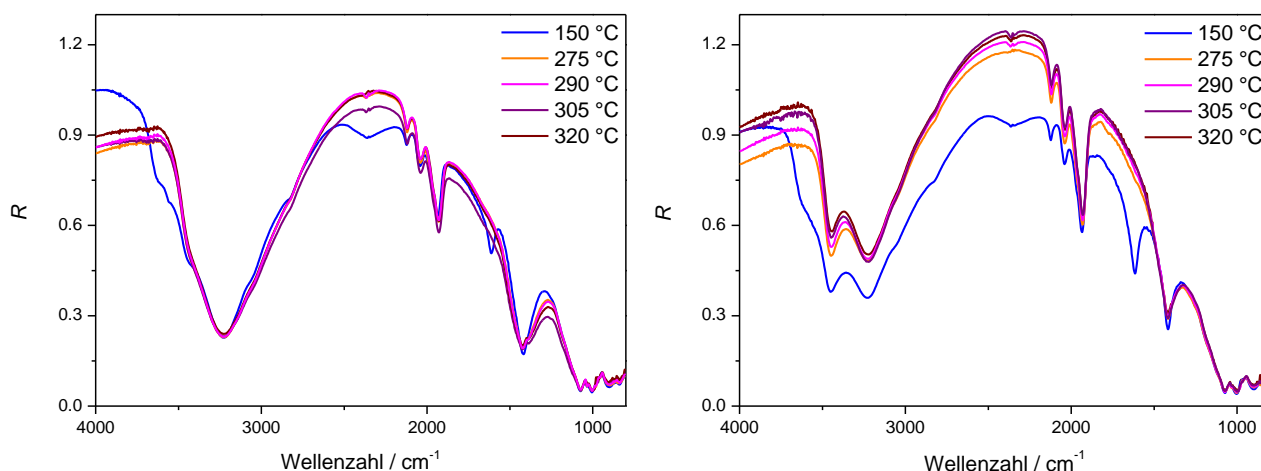
**Abb. 8-7:** DRIFT-Spektren bei 300 °C Katalysatortemperatur und Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre Cs<sub>1</sub>HPA-2 (**links**) und Cs<sub>2</sub>HPA-1 (**rechts**).

### Temperatureinfluss bei Wasseranwesenheit

Die Messreihe mit Wasseranwesenheit in der Gasphase (7 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O) wurden bei 150, 275, 290, 305 und 320 °C durchgeführt. Da der Wasserdampf in der Anlage nicht auskondensieren darf, erfolgte die Vergleichsmessung mit 7 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O bei 150 °C anstatt bei RT.

Bei den hohen Temperaturen (>275 °C) ist bei beiden HPAs keine Bande im Bereich von 1610 cm<sup>-1</sup> für das Kristallwasser mehr zu erkennen (vgl. **Abb. 8-8**), die Vergleichsmessungen mit 7 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O bei 150 °C weisen diese Bande auf. Im Schwingungsbereich von 3550-3200 cm<sup>-1</sup> (Kristallwasser) ist tendenziell eine Verkleinerung der Bande im Vergleich zur 150 °C Messung zu sehen. Bei der Cs<sub>2</sub>HPA ist zu bemerken, dass die Bande bei 3229 cm<sup>-1</sup> für das konstitutionelle Wasser und auch die Bande bei 1414 cm<sup>-1</sup> nicht signifikant an Intensität verliert. Bei der Cs<sub>1</sub>HPA scheint es mit der Temperaturerhöhung eine Abnahme der Bandenintensität bei 1414 cm<sup>-1</sup> zugeben. Das konstitutionelle Wasser wird mit 7 % (l l<sup>-1</sup>) Wasserzusatz in der Gasphase im Temperaturbereich bis 320 °C bei beiden HPAs nicht bzw. nicht vollständig ausgebaut.

Anhand der in **Abb. 8-8** vergleichend aufgeführten Spektren der HPAs bei unterschiedlichen Temperaturen ist zu erkennen, dass sich die Reflektivität der Probe mit der Temperatur verändert oder die Brechung an den Fenstern nicht gleich ist. Die Basislinie variiert nicht proportional zur Temperatur. Eine quantitative Auswertung von einzelnen Banden wie beispielsweise der OH-Banden ist in diesem Fall nicht möglich.



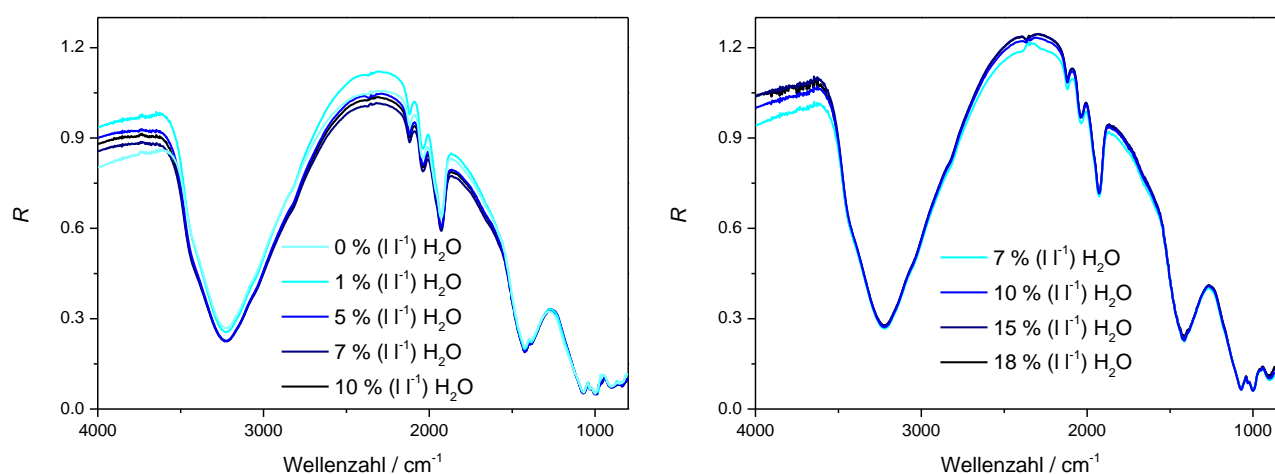
**Abb. 8-8:** DRIFT-Spektren der HPA Cs<sub>1</sub>HPA-2 (**links**) und der Cs<sub>2</sub>HPA-1 (**rechts**) in Gegenwart von 7 % (l l<sup>-1</sup>) Wasser und 93 % (l l<sup>-1</sup>) Stickstoff bei unterschiedlichen Katalysatortemperaturen.

#### 8.1.3.2 Wassereinfluss bei 300 °C

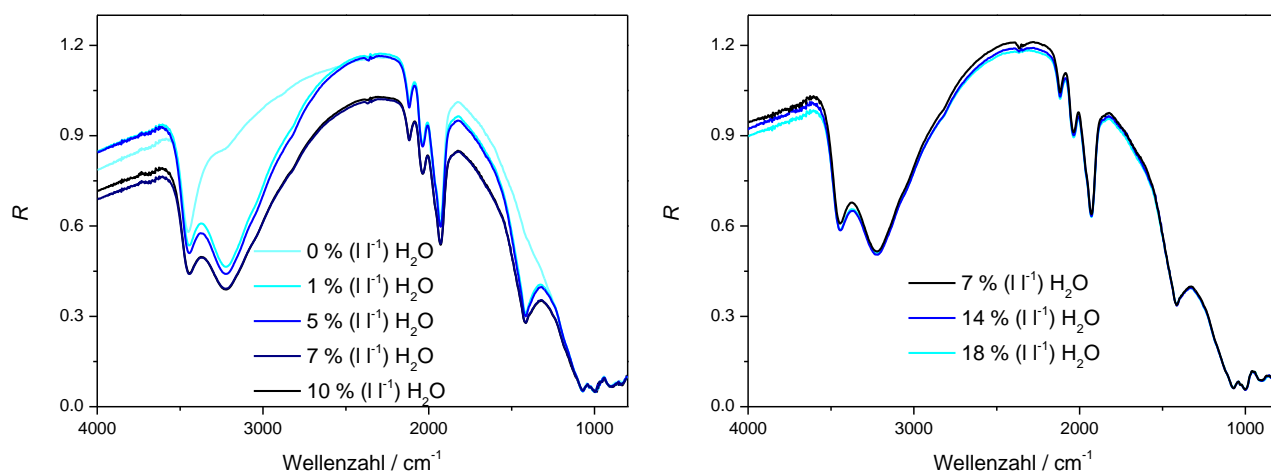
Zur Untersuchung des Wassereinflusses auf die HPAs wurden an den zwei Modellkatalysatoren zwei Wasservariationsreihen durchgeführt. Hierbei wurde der Wasseranteil in der Gasphase im Bereich von

0 bis 10 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) und 7 bis 18 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) variiert. Die Spektren der Wasservariationsreihe weisen in dieser Messreihe eine Veränderung der Reflektivität oder der Brechung an den Fenstern mit der Änderung des Wasseranteils in der Gasphase auf. Somit ist auch in diesem Fall nur eine qualitative und keine quantitative Aussage möglich.

Die  $\text{Cs}_1\text{HPA}$ , die in **Abb. 8-9** zu sehen ist, weist bei allen Wasseranteilen vergleichbare Banden auf. Auch wenn eine genaue quantitative Auswertung der OH-Banden nicht möglich ist, so ist doch zu erkennen, dass bei Wasseranwesenheit in der Gasphase keine gravierenden Änderungen der OH-Bandenintensitäten auftreten. Die Messung ohne Wasser hingegen zeigt im Bereich von  $3600\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  eine deutlich geringere Bandenintensität. Dies ist auch für die  $\text{Cs}_2\text{HPA}$  in **Abb. 8-10** zu sehen.



**Abb. 8-9:** DRIFT-Spektren der HPA  $\text{Cs}_1\text{HPA-2}$  bei  $300\text{ °C}$  Katalysatortemperatur und unterschiedlichem Wasseranteil im Feed (Rest Stickstoff).



**Abb. 8-10:** DRIFT-Spektren der HPA  $\text{Cs}_2\text{HPA-1}$  bei  $300\text{ °C}$  Katalysatortemperatur und unterschiedlichem Wasseranteil im Feed (Rest Stickstoff).

---

Die unterschiedliche Präsenz des Wassers (Strukturwasser, Kristallwasser, adsorbiertes Wasser) wurde in diesem Abschnitt bei verschiedenen Wasserkonzentrationen und Temperaturen untersucht. Es hat sich gezeigt, dass sowohl die Temperatur als auch der Wasseranteil in der Gasphase die Reflektivität der Modellkatalysatoren beeinflusst. Eine genaue quantitative Auswertung ist somit nicht möglich. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass bei Wasserabwesenheit und Reaktionstemperatur (300 °C) die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche vermindert vorliegen und im Fall der Cs<sub>2</sub>HPA unter stationären Bedingungen das konstitutionelle Wasser bereits bei 300 °C weitgehend ausgebaut wird. Durch Wasseranwesenheit in der Gasphase liegen somit mehr OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche vor. Diese Beobachtungen bestätigen die Ergebnisse aus der TG/DTA-Messreihe, dass Wasser den Ausbau des konstitutionellen Wassers hemmt.

## **8.2 Kinetische Untersuchungen zum Wassereinfluss**

Die kinetische Charakterisierung der HPA-Katalysatoren erfolgte mittels TPReaktionsmessungen. Zur Untersuchung des Wassereinflusses wurden daher hauptsächlich TPReaktionsmessreihen bei unterschiedlichen Wasseranteilen in der Gasphase durchgeführt. Alle Wasservariationsreihen basieren auf der TPReaktionsmethode 2. Zum einen wurde der Wasseranteil in der Gasphase in allen Abschnitten der Methode variiert und zum anderen erfolgte die Änderung des Wasseranteils nur gezielt in der TPReaktions- bzw. Reoxidationsphase. Zusätzlich werden die stationären Messungen im Vorfeld der SSITKA-Experimente mit und ohne Wasser betrachtet. Die einzelnen Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt und diskutiert.

### **8.2.1 TPReaktionsexperimente**

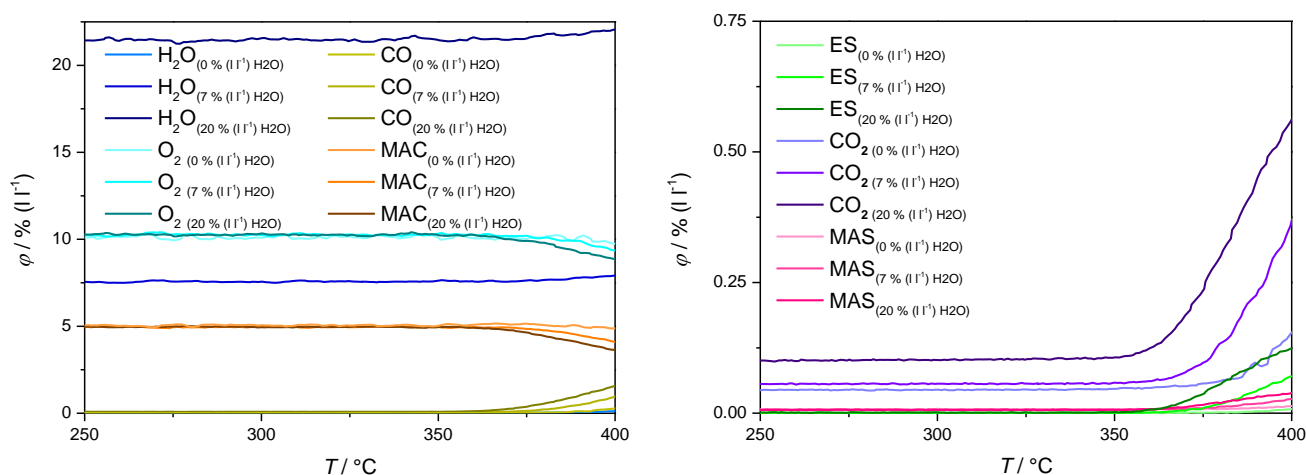
Wie in **Abschnitt 5.3.1** beschrieben besteht die TPReaktion aus verschiedenen Schritten, wie Vorbehandlung, Abkühlphasen, Reoxidation und natürlich der eigentlichen TPReaktion. Zur Untersuchung des Wassereinflusses muss demnach berücksichtigt werden, in welcher Phase Wasser variiert wurde und ob ein Einfluss des Wassers auf die Reaktion nachweisbar ist. Des Weiteren ist zu klären, ob die Variation des Wasseranteils die Gasphasenoxidation beeinflusst. Diesbezüglich wurden Leerrohrmessungen mit unterschiedlichen Volumenanteilen an Wasserdampf in der Gasphase durchgeführt. Diese Untersuchung wird als Erstes eingehend betrachtet. Im Anschluss wird erst auf allgemeine Punkte eingegangen, worauf die verschiedenen TPReaktions-Variationsreihen folgen.

#### **8.2.1.1 Wassereinfluss auf die Gasphasenreaktion**

Wie anhand der Leerrohrmessungen in **Abschnitt 7.1** zu sehen ist, erfolgt bereits in der Gasphase eine Reaktion des Methacroleins mit dem Sauerstoff. Die Leerrohrmessungen in **Abschnitt 7.1** erfolgten

beide bei Standardbedingungen, dass heißt 5 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) MAC, 10 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{O}_2$  und 7 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$ . Da im Weiteren die TPReaktion an HPAs bei verschiedenen Wasseranteilen betrachtet wird, wurde der Einfluss der Wasserkonzentration auf die Gasphasenreaktion geprüft. Dies erfolgte mit unterschiedlichen Volumenanteilen an Wasser von 0, 7 und 20 % ( $\text{l l}^{-1}$ ). Die Konzentrationsverläufe dieser Messungen sind in **Abb. 8-11** zu sehen. Die Bilanzen sowie der Umsatz an MAC sind **Abb. 8-12** zu entnehmen.

Die Konzentrationsverläufe in **Abb. 8-11** zeigen, dass im Bereich von 250 bis 360 °C bei allen Wasserkonzentrationen keine Veränderung der Feedkonzentration auftritt. Im Bereich oberhalb von 360 °C hingegen sind bei Erhöhung des Wasseranteils eine deutlichere Abnahme der MAC-Konzentration und eine stärkere Zunahme der Totaloxidationsprodukte zu beobachten. Die Bildung von MAS und ES ist bei allen Leerrohrmessungen sehr gering (Werte:  $\varphi_{\text{MAS}} < 0,1 \text{ \% } (\text{l l}^{-1})$  und  $\varphi_{\text{ES}} \leq 1,12 \text{ \% } (\text{l l}^{-1})$ ). Der Wasserdampf beschleunigt demzufolge die Reaktion in der Gasphase.

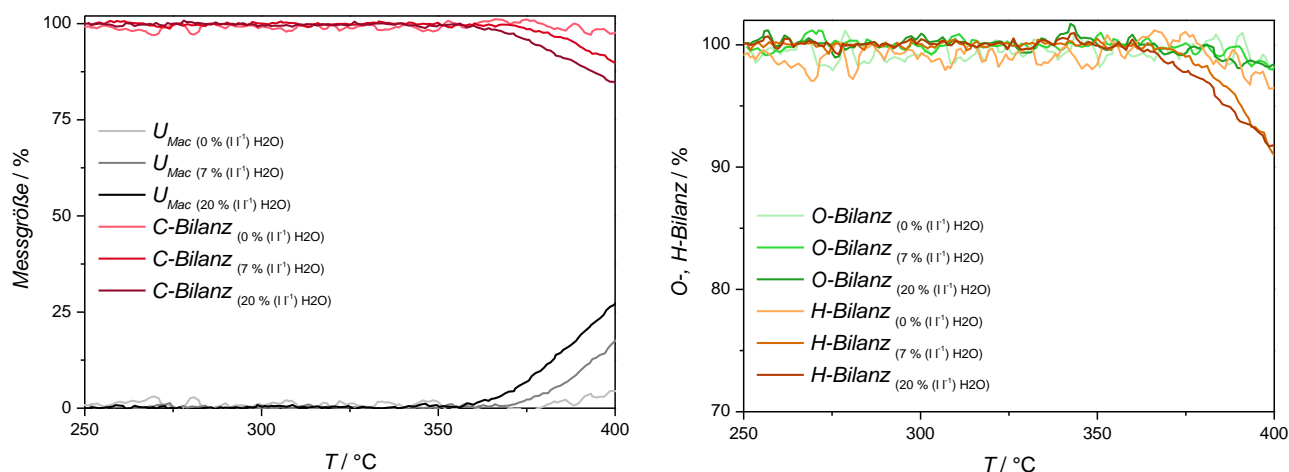


**Abb. 8-11:** Konzentrationsverläufe der drei Leerrohrmessungen mit 0, 7 und 20 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) Wasser. Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  (links), Konzentrationen von MAC, CO und  $\text{CO}_2$  (rechts).

In **Abb. 8-12** sind die Umsätze und Bilanzen im Leerrohr zu sehen. Je höher der Wasseranteil der Messung, umso stärker sinkt die C- und H-Bilanzen im Bereich über 360 °C und die Umsätze steigen. Ohne Wasser liegen alle Bilanzen in einem Bereich von über 96 %. Da alle O-Bilanzen bis 400 °C um die 100 % liegen, die C- und H-Bilanzen hingegen bei Wasseranwesenheit immer weiter sinken, lässt sich schlussfolgern, dass bei diesen Temperaturen nicht in der Kalibrierung berücksichtigte Verbindungen entstehen. Eine plausible Verbindung wäre zum Beispiel Propen.

Wie bereits für die Standardbedingungen in **Abschnitt 7.1** festgestellt wurde, können die Messungen im Temperaturbereich bis 360 °C problemlos betrachtet werden und etwaige Effekte auf den Katalysator und nicht auf die Gasphase bezogen werden. Dies bestätigte sich nun auch für Wasserabwesenheit und höhere Wasseranteile im Feed.

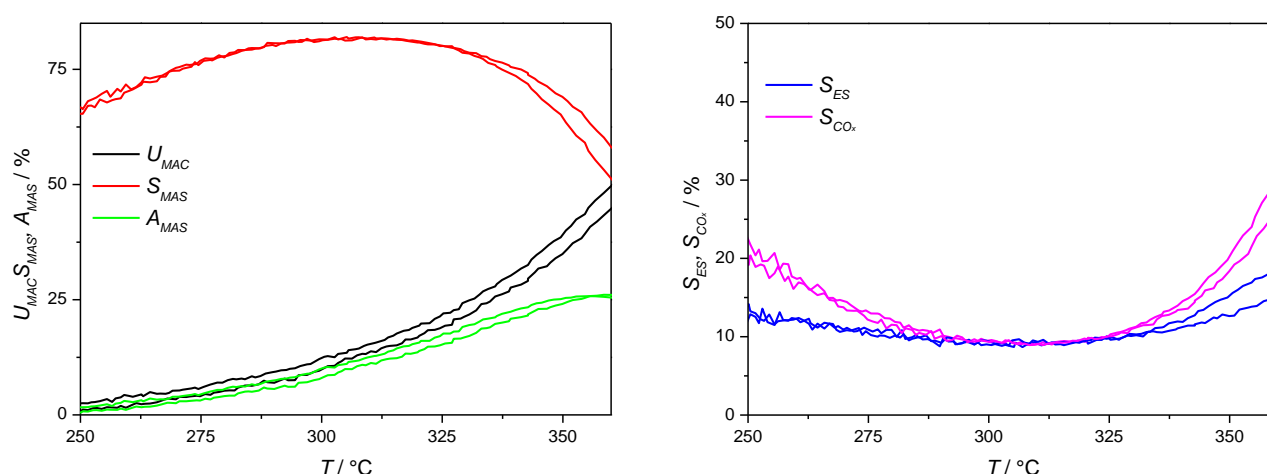




**Abb. 8-12:** Verläufe der Umsätze und C-Bilanzen (links) und der O- und H-Bilanzen (rechts) der Leerrohrmessungen ohne Wasser und mit 7 % (l l<sup>-1</sup>) bzw. 20 % (l l<sup>-1</sup>) Wasser. [Beißler2013]

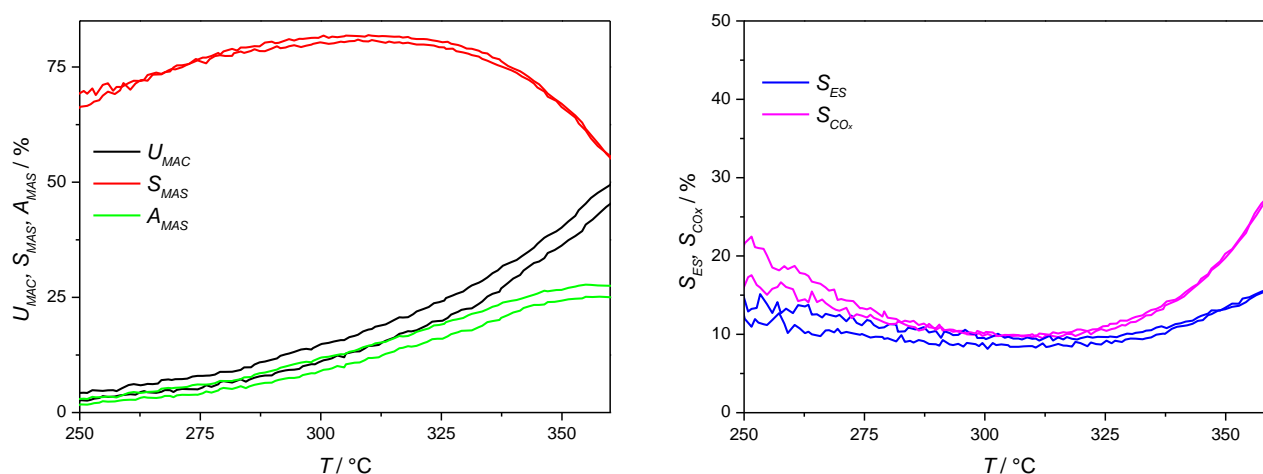
### 8.2.1.2 Bestimmung der Messabweichungen

Zur Abschätzung der Abweichungen zwischen den Messungen einer Messreihe und um die Reproduzierbarkeit einer Messung an einer Katalysatorcharge in einem Messzeitraum zu testen, erfolgten die in **Abb. 8-13** und **Abb. 8-14** gezeigten Messungen. Hierbei handelt es sich um Messungen der Cs<sub>2</sub>HPA-2, welche jeweils nach der gleichen TPReaktionsmethode in einem Messzeitraum gefahren wurden. Zum einen mit einem Wasserdampfanteil von 10 % (l l<sup>-1</sup>) in der Reaktionsphase **Abb. 8-13** und zum anderen mit einem Wasserdampfanteil von 10 % (l l<sup>-1</sup>) in der Reoxidationsphase **Abb. 8-14**. Die restlichen Parameter entsprachen der TPReaktionsmethode 2.



**Abb. 8-13:** Kennzahlen der Reproduktionsversuche an Cs<sub>2</sub>HPA-2 bei einem Wasseranteil von 10 % (l l<sup>-1</sup>) während der Reaktionsphasen, restliche Abschnitte Standardbedingungen. Selektivität zu MAS, Ausbeute an MAS und Umsatz an MAC (links); Selektivität zu ES und zu CO<sub>x</sub> (rechts). [Beißler2013]

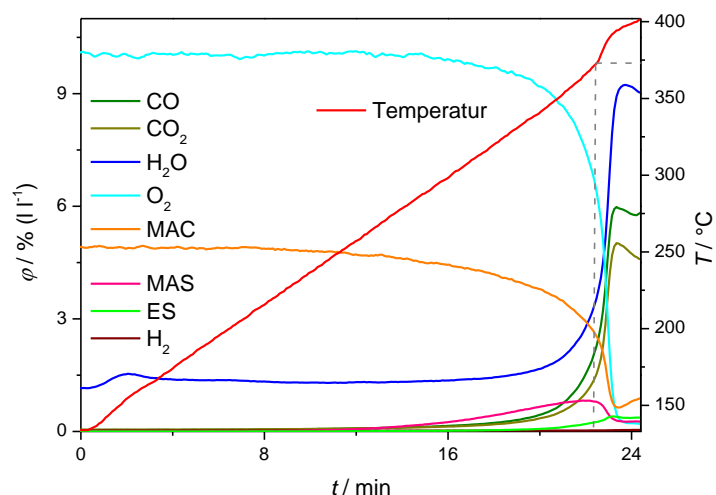
Sowohl die in **Abb. 8-13** zu sehenden Vergleichsmessungen als auch die in **Abb. 8-14** dargestellten Kurven zeigen gute Vergleichbarkeiten. Durch diese Messungen wird ersichtlich, dass bei den weiteren Betrachtungen keine absoluten Aussagen getroffen werden können, sondern nur Tendenzen in den Messreihen dargelegt werden dürfen. Die Abweichungen der Kenngrößen voneinander liegen für den Umsatz bei <5 %, für die Ausbeute bei maximal 3 % und für die Selektivitäten bei <8 %.



**Abb. 8-14:** Kennzahlen der Reproduktionsversuche an Cs<sub>2</sub>HPA-2 bei einem Wasseranteil von 10 % (l·l<sup>-1</sup>) während der Reoxidationsphasen, restliche Abschnitte Standardbedingungen. Selektivität zu MAS, Ausbeute an MAS und Umsatz an MAC (links); Selektivität zu ES und zu CO<sub>x</sub> (rechts). [Beißler2013]

### 8.2.1.3 Allgemeines zu den TPReaktionsmessungen der HPA-Modellkatalysatoren

In **Abb. 8-15** sind exemplarisch die Volumenanteile der einzelnen Komponenten aus der dritten TPReaktion an der Cs<sub>2</sub>HPA-2 gegen die Zeit aufgetragen. Zusätzlich ist die in der Katalysatorschüttung gemessene Temperatur in rot mit abgebildet. Sowohl der Verlauf der Temperatur als auch die abrupte Änderung der Konzentrationsverläufe tritt bei allen TPReaktionsmessungen mit Wasser auf. Die in der Katalysatorschüttung gemessenen Temperaturen einiger unterschiedlich gefahrener TPReaktionsmessungen sind in **Abb. 8-16** zu sehen.

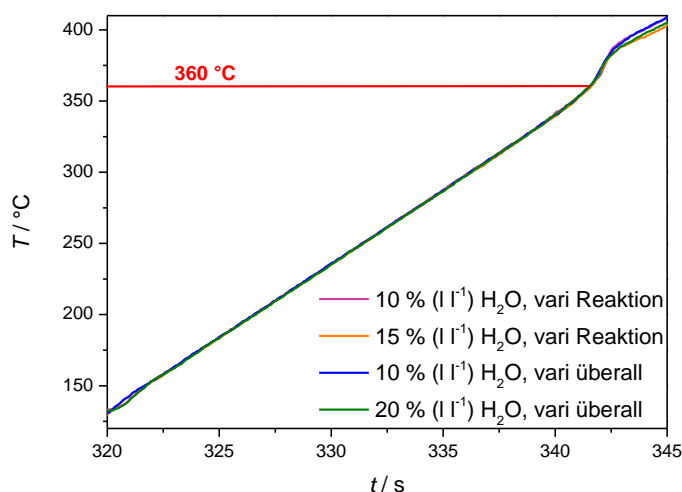


**Abb. 8-15:** Konzentrationsverläufe mit der dazugehörigen in der Katalysatorschüttung gemessenen Temperatur der dritten TPReaktion einer TPReaktionsmessung mit 1 % (l l<sup>-1</sup>) Wasser im Feed während allen Phasen der TPReaktionsmethode, Katalysator Cs<sub>2</sub>HPA-2. [Beißler2013]

Im Verlauf der Temperaturrampe, mit 10 K min<sup>-1</sup>, ist auffällig, dass die Temperaturerhöhung bis zu einer Temperatur von ungefähr 370 °C linear verläuft. Ab diesem Punkt steigt die Temperatur überproportional an, um bei einer Temperatur um die 400 °C wieder den erwarteten Wert anzunehmen. Dies deutet auf eine stark exotherme Reaktion hin. An diesem Punkt sinkt die Sauerstoffkonzentration rapide und fällt unter ein Prozent, somit könnte der Sauerstoffmangel die Reoxidation limitieren und dadurch die im Weiteren auffälligen Konzentrationsverläufe erklärt werden.

Bei dem Vergleich dieser Messungen mit den TG/DTA-Messungen, die ebenfalls transient mit 10 K min<sup>-1</sup> gefahren wurden, ist festzustellen, dass der Temperaturbereich, in dem die Exothermie auftritt, ungefähr mit dem Temperaturbereich des Strukturwasserausbaus korreliert. Dies ist bemerkenswert, da es sich beim Ausbau des Strukturwassers um eine endotherme Reaktion handelt. Jedoch könnte der Strukturwasserausbau und die damit verbundene Bildung weiterer Defektstrukturen zu einer signifikanten Steigerung der Aktivität und somit, durch die deutlich schnellere Reaktion, zu einer stärkeren Wärmeentwicklung führen.

Die Temperaturverläufe in der Katalysatorschüttung einiger Wasservariationsmessungen am Katalysator Cs<sub>2</sub>HPA-2 sind in **Abb. 8-16** zu sehen. Zusätzlich wurde bei einer Temperatur von 360 °C, der Maximaltemperatur, die für die vergleichenden Betrachtungen herangezogen wird, eine rote Hilfslinie eingezeichnet. Dadurch wird deutlich, dass bis 360 °C die Temperaturprofile der TPReaktionen der verschiedenen Messungen deckungsgleich sind und dieses Temperaturprofil für alle Messungen mit Wasser gilt. Die Temperaturverläufe ab dem Punkt, bei dem eine gesteigerte Exothermie gemessen wird, sind nicht mehr deckungsgleich, bei einem höheren Wasseranteil scheint die Wärmeentwicklung etwas geringer zu sein.



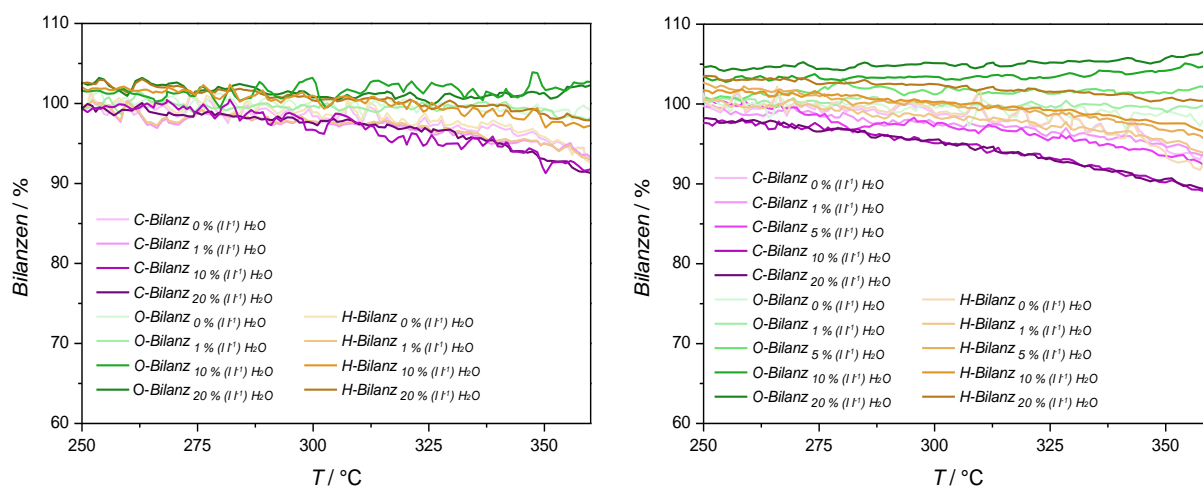
**Abb. 8-16:** Temperaturprofile der dritten Messzyklen an Cs<sub>2</sub>HPA-2 bei unterschiedlichen Wasserkonzentrationen (vari Reaktion: Versuche mit abweichendem Wasseranteil nur in den Reaktionsphasen, vari überall: Versuche mit abweichendem Wasseranteil in allen Phasen der TPReaktion) [Beißler2013].

#### 8.2.1.4 Wasservariation über die gesamte TPReaktion

Bei dieser Versuchsreihe zum Wassereinfluss wurde der Feedgasstrom sowohl in der Vorbehandlung und TPReaktionsphase als auch in der Abkühl- und Reoxidationsphase mit dem entsprechenden konstanten Volumenanteil an Wasser gespeist. Diese Messreihe gibt einen ersten Eindruck inwiefern die Wasserdampfkonzentration die Performance der Modellkatalysatoren beeinflusst.

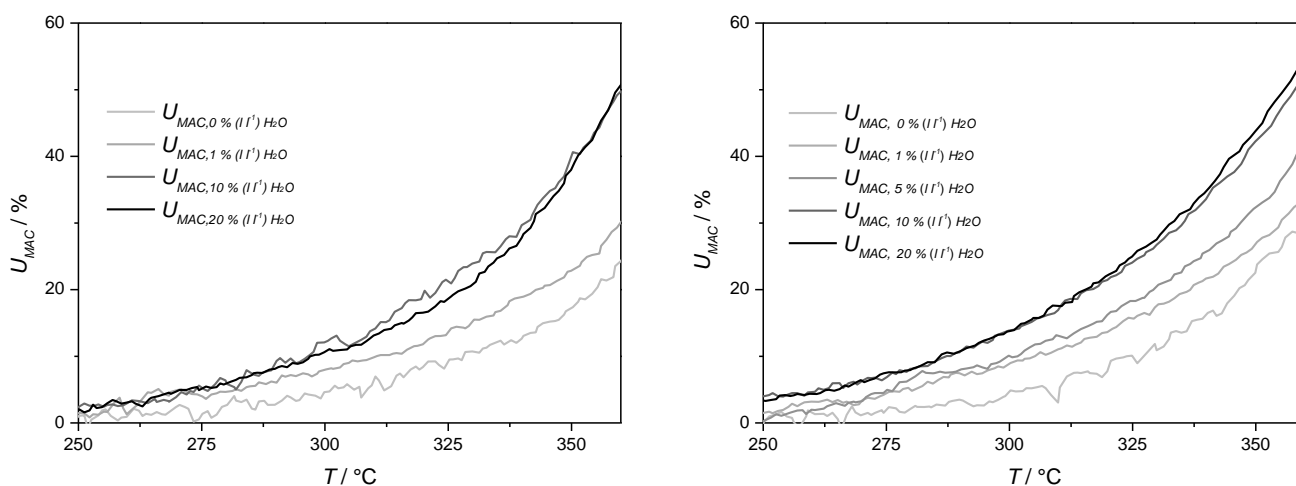
Als erstes wird auf den Einfluss des Wassers auf die Bilanzen eingegangen. Die Verläufe der Bilanzen für die Cs<sub>1</sub>HPA, die in **Abb. 8-17 links** vergrößert dargestellt sind, zeigen für alle Messungen Bilanzen mit Werten >90 %. In **Abb. 8-17 rechts** sind die Bilanzverläufe der Cs<sub>2</sub>HPA abgebildet. Hier liegen die C-Bilanzen für die Messungen mit 10 und 20 % (l l<sup>-1</sup>) Wasser ab einer Temperatur von >350 °C leicht unterhalb von 90 %, die restlichen Bilanzen liegen darüber. Bei beiden Messreihen fallen mit Erhöhung des Wasseranteils die C-Bilanzen und die H- und O-Bilanzen steigen tendenziell.

Die Bilanzverläufe dieser Messreihe deuten auf eine vermehrte Bildung von unkalibrierten Produkten bei höheren Wasseranteilen und steigender Temperatur hin. Dieses Phänomen ist bei der Cs<sub>2</sub>HPA deutlich stärker ausgeprägt als bei der Cs<sub>1</sub>HPA. Da alle Messungen, außer der 10 und 20 % (l l<sup>-1</sup>) Wassermessung der Cs<sub>2</sub>HPA, Bilanzen um die 100 % aufweisen, ist die Genauigkeit ausreichend und muss nicht weiter berücksichtigt werden. Für die 10 und 20 % (l l<sup>-1</sup>) Wassermessung der Cs<sub>2</sub>HPA hingegen könnte bei Temperaturen >350 °C eine Verfälschung der Kennzahlenverläufe auftreten, dieser Temperaturbereich ist für diese Messungen kritisch zu betrachten.



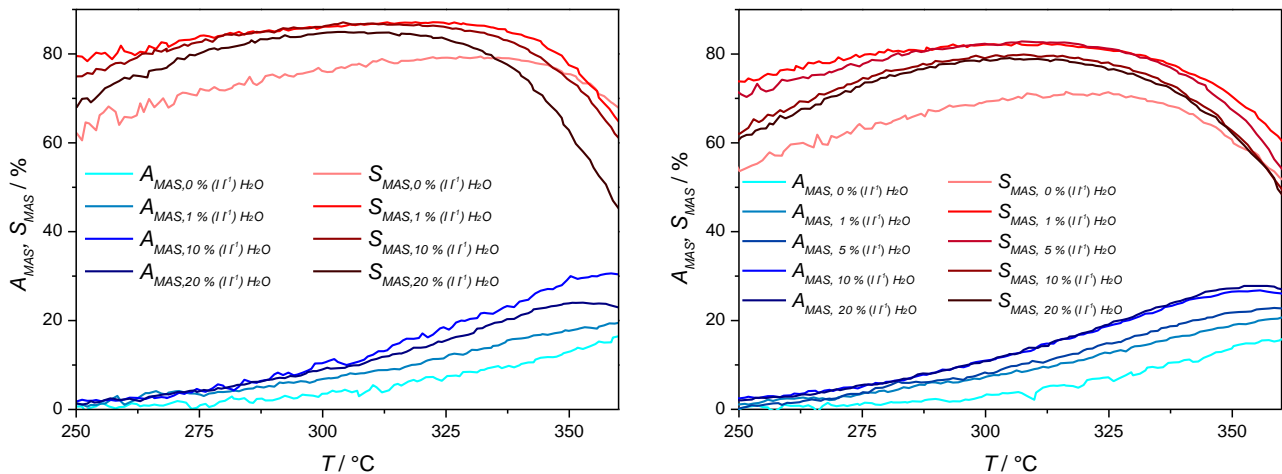
**Abb. 8-17:** C-, H- und O-Bilanzverläufe in Abhängigkeit der Temperatur bei unterschiedlichen Wasseranteilen im Feed über die gesamte Messung an Cs<sub>1</sub>HPA-3 (**links**), Cs<sub>2</sub>HPA-2 (**rechts**) [Beißler2013].

In **Abb. 8-18** sind die Umsätze von MAC am Katalysator Cs<sub>1</sub>HPA-3 (**links**) und Cs<sub>2</sub>HPA-2 (**rechts**) bei einer Variation des Wasserdampfanteils in allen Phasen des TPReaktionsprogramms im Bereich von 0 bis 20 % (l l<sup>-1</sup>) zu sehen. Für beide HPAs ist eine Aktivitätssteigerung durch eine Erhöhung des Wasseranteils im Bereich von 0 bis 10 % (l l<sup>-1</sup>) zu beobachten. Die Messungen bei 10 und 20 % (l l<sup>-1</sup>) Wasser zeigen bei beiden Katalysatoren vergleichbare Verläufe.



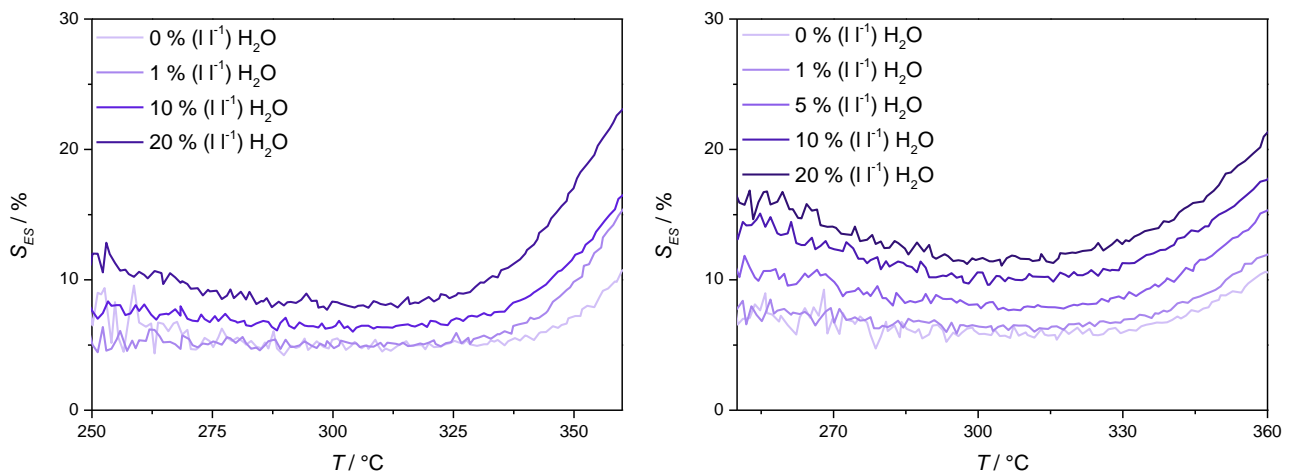
**Abb. 8-18:** Umsatz an MAC bei unterschiedlichen Wasseranteilen im Feed während der gesamten Messung gegen die Temperatur an Cs<sub>1</sub>HPA-3 (**links**), Cs<sub>2</sub>HPA-2 (**rechts**) [Beißler2013]

In **Abb. 8-19** sind die Kennzahlenverläufe der Selektivität und der Ausbeute an MAS dargestellt. Bei beiden Katalysatoren steigt die Ausbeute an MAS von 0 bis 10 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O. Im Weiteren sind bei der Cs<sub>2</sub>HPA die Verläufe der Ausbeute mit 10 und 20 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O vergleichbar. Bei der Cs<sub>1</sub>HPA liegt der Ausbeuteverlauf der 20 % (l l<sup>-1</sup>) Wassermessung unterhalb des Ausbeuteverlaufs bei 10 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O.



**Abb. 8-19:** Selektivität zu MAS und Ausbeuten an MAS, bei unterschiedlichen Wasseranteilen im Feed während der gesamten Messung, gegen die Temperatur an Cs<sub>1</sub>HPA-3 (links), Cs<sub>2</sub>HPA-2 (rechts) [Beißler2013].

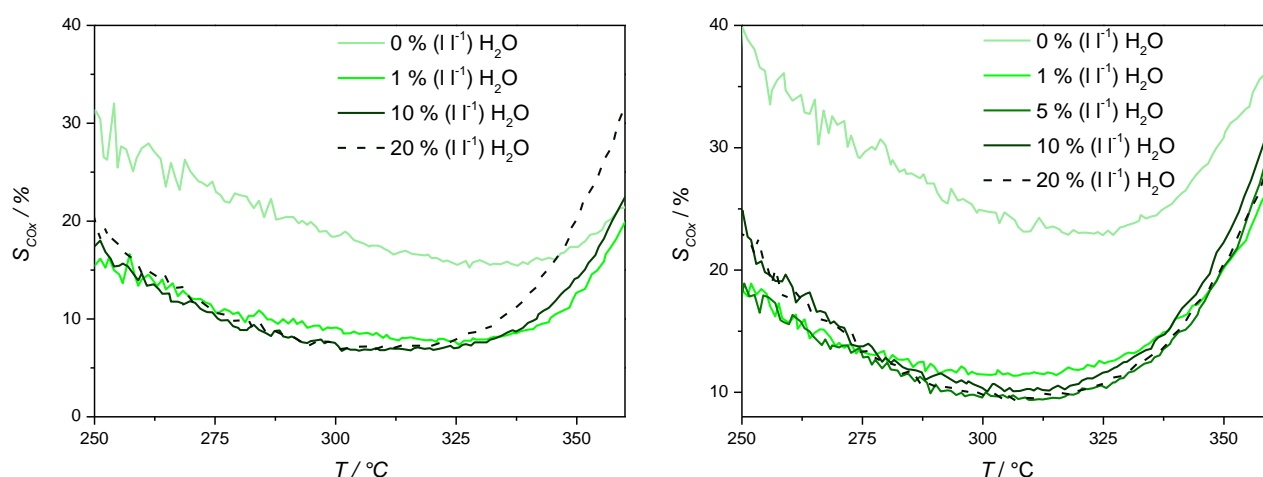
Für die Selektivität zu MAS (Abb. 8-19 rot) ist eine signifikante Steigerung zwischen der Messung ohne Wasser und mit nur 1 % (l l<sup>-1</sup>) Wasserzusatz in der Gasphase festzustellen. Für die Cs<sub>1</sub>HPA liegt die Selektivität zu MAS bei einem Wasseranteil von 1 bis 10 % (l l<sup>-1</sup>) in der Gasphase am höchsten. Bei den Messungen an der Cs<sub>2</sub>HPA zeigen die Messungen mit 1 und 5 % (l l<sup>-1</sup>) Wasserdampf die größte Selektivität zu MAS. Die Selektivitätsverläufe der Messungen mit einem noch höheren Wasserdampfanteil (10 und 20 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O) liegen unterhalb der vorstehend genannten Selektivitätsverläufe. Somit gibt es einen begünstigten Wasserdampfbereich für die MAS-Selektivität.



**Abb. 8-20:** Selektivitätsverläufe zu ES in Abhängigkeit der Temperatur bei unterschiedlichen Wasseranteilen im Feed über die gesamte Messung an Cs<sub>1</sub>HPA-3 (links), Cs<sub>2</sub>HPA-2 (rechts) [Beißler2013].

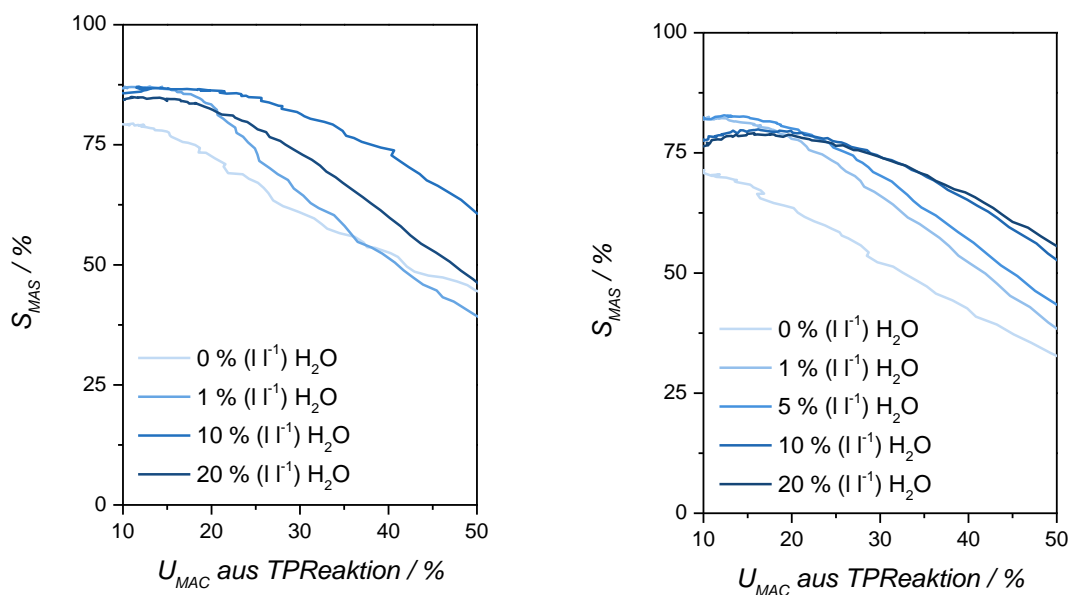
Anhand der in **Abb. 8-20** abgebildeten Selektivitätsverläufe zu Essigsäure ist zu sehen, dass beide HPAs zu einer stärkeren Essigsäurebildung neigen, je höher der Wasserdampfanteil in der Gasphase ist. Die Selektivität zu ES steigt kontinuierlich mit dem Wasseranteil in der Gasphase an.

Für die in **Abb. 8-21** dargestellten Selektivitätsverläufe der Totaloxidaionsprodukte  $\text{CO}_x$  ist bei beiden HPAs deutlich erkennbar, dass die Totaloxidation durch Wasserzusatz zum Feed deutlich verringert wird. Alle Messungen der jeweiligen HPA bei Wasseranwesenheit zeigen annähernd vergleichbare Verläufe. Die Messung mit nur 1 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) Wasser zeigt im Temperaturbereich um die 300 °C bei beiden HPAs eine Tendenz zu einer höheren  $\text{CO}_x$ -Selektivität, ist in den Temperaturbereichen <280 °C und >325 °C jedoch wieder vergleichbar mit den anderen Messungen. Eine weitere Auffälligkeit tritt bei der  $\text{Cs}_1$ HPA auf, in diesem Fall ist eine höhere Selektivität zu  $\text{CO}_x$  für Temperaturen größer 325 °C für die Messung mit 20 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) Wasser feststellbar. Dies geht mit der Beobachtung einher, dass die Selektivität zu MAS in diesem Bereich für diese Messung stark abfällt.



**Abb. 8-21:** Selektivitätsverläufe  $\text{CO}_x$  in Abhängigkeit der Temperatur bei unterschiedlichen Wasseranteilen im Feed über die gesamte Messung an  $\text{Cs}_1$ HPA-3 (**links**),  $\text{Cs}_2$ HPA-2 (**rechts**) [Beißler2013].

Zur Veranschaulichung des Selektivitätsoptimums zu MAS ist in **Abb. 8-22** die Selektivität zu MAS gegen den Umsatz aus der TPReaktion aufgetragen. Hierbei handelt es sich um instationär gemessene Selektivitäts-/Umsatzdiagramme, die Umsätze wurden bei verschiedenen Temperatur in den TPReaktionsmessungen erhalten. In beiden Diagrammen stellt die Messung ohne Wasser die Messung mit dem niedrigsten Selektivitäts-/Umsatzverhalten dar. Bei der  $\text{Cs}_1$ HPA wird das beste Ergebnis mit einem Wasseranteil von 10 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) in der Gasphase erreicht und die besten Ergebnisse für die  $\text{Cs}_2$ HPA wurden bei den Messungen für Umsätze <21 % mit 1 und 5 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  und für Umsätze >24 % mit 10 und 20 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  erzielt.



**Abb. 8-22:** Auftragung der Selektivitäten bezüglich Methacrylsäure gegen den Umsatz bei unterschiedlichen Wasseranteilen im Feed über die gesamte Messung an Cs<sub>1</sub>HPA-3 (links), Cs<sub>2</sub>HPA-2 (rechts) [Beißler2013].

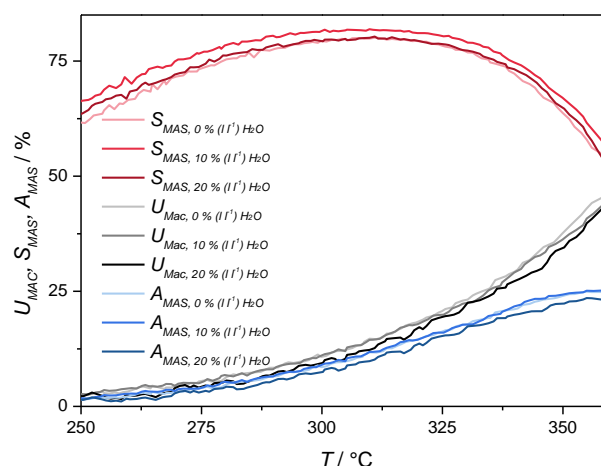
In dieser Messreihe wurde der Wasserdampfanteil in allen Phasen der TPReaktionsmethode variiert. Ob die Reoxidationsphase oder die Variation des Wasserdampfanteils in den Abkühlphasen die Ergebnisse dieser Messreihe beeinflussen, soll im Weiteren geklärt werden.

### Wasservariation in der Reoxidationsphase

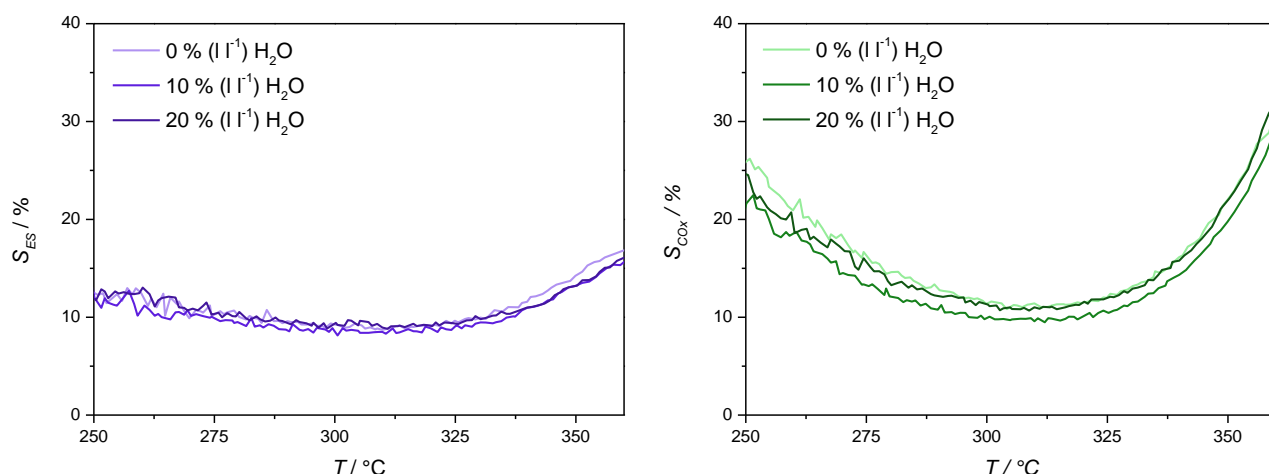
Dass Wasser die Reoxidation der HPA beschleunigen kann, ist literaturbekannt, siehe **Abschnitt 2.8**. Die Reoxidationsphase der TPReaktionsmethode sollte mit 30 min, 10 % ( $l\ l^{-1}$ )  $O_2$  und 7 % ( $l\ l^{-1}$ ) Wasser die hier verwendeten HPAs vollständig reoxidieren. Diesbezüglich wurden im Vorfeld Versuche zur Dauer der Reoxidationsphase durchgeführt [Kantchev2011]. Da jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, dass die Variation des Wassers von 0 bis 20 % ( $l\ l^{-1}$ ) in der Reoxidationsphase einen Einfluss auf die TPReaktionsphasen hat, wurde an einem der Modellkatalysatoren zur Kontrolle eine Wasservariation in der Reoxidationsphase durchgeführt.

In **Abb. 8-23** und **Abb. 8-24** sind die Kennzahlenverläufe der Reoxvariationsmessungen mit 0, 10 und 20 % ( $l\ l^{-1}$ )  $H_2O$  in der Gasphase an der Cs<sub>2</sub>HPA-2 zu sehen. Alle drei Messungen zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbare Verläufe. Anhand dieser Ergebnisse kann ausgeschlossen werden, dass der variierte Wasseranteil in der Reoxidationsphase zu den im voranstehenden Abschnitt aufgeführten Phänomenen führt. Die Ursache kann demnach sowohl am Wasseranteil in der Reaktions-, oder Abkühlphase liegen als auch am Wasseranteil in beiden Phasen. Im Weiteren erfolgte eine detailliertere Messreihe mit unterschiedlichen Wasseranteilen in der Gasphase nur in der TPReaktionsphase. Diese Messreihen werden im Folgenden gezeigt.





**Abb. 8-23:** Umsatz-, Selektivitäts- und Ausbeuteverläufe der Heteropolysäure Cs<sub>2</sub>HPA-2 bei unterschiedlichen Wasseranteilen in den Reoxidationsphasen. [Beißler2013]



**Abb. 8-24:** Selektivitätsverläufe von Essigsäure (links) und CO<sub>x</sub> (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur aus TPReaktionsexperimenten mit Variation des Feed-Wasseranteils in den Reoxidationsphasen an Cs<sub>2</sub>HPA-2. [Beißler2013]

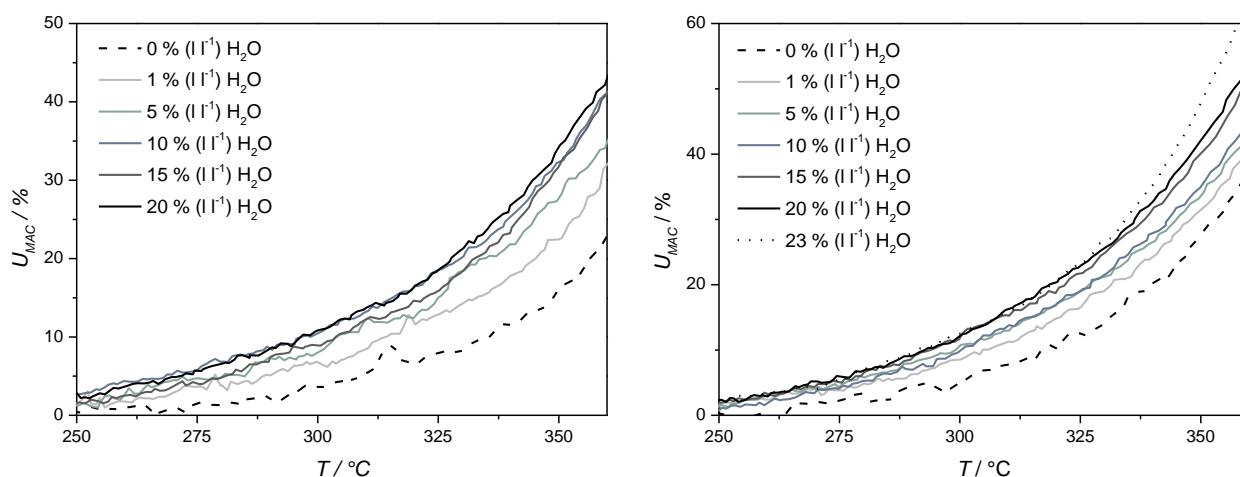
### Wasservariation in den TPReaktionsphasen

In diesen Messreihen erfolgte eine Standardmessung nach TPReaktionsmethode 2, bei der nur in den TPReaktionsphasen der Wasseranteil auf den gewünschten Volumenanteil eingestellt wurde. In den restlichen Phasen betrug der Wasseranteil 7 % (l l<sup>-1</sup>). Die Wasservariation fand im Bereich von 0 bis 20 % (l l<sup>-1</sup>) statt, für die Cs<sub>2</sub>HPA erfolgte eine weitere Messung bei 23 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O. Mit Hilfe dieser beiden detaillierteren Versuchsreihen zum Wassereinfluss auf die TPReaktion kann der Einfluss auf die Kennzahlen genauer aufgelöst betrachtet und der Wassereinfluss auf die Abkühlphasen geklärt werden.

Bei der Messreihe der Cs<sub>2</sub>HPA-2 ergaben sich zwei Besonderheiten. Durch eine zu tiefe Positionierung des Thermoelements bei der Messung mit 20 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O an der Cs<sub>2</sub>HPA wich das Temperaturprofil

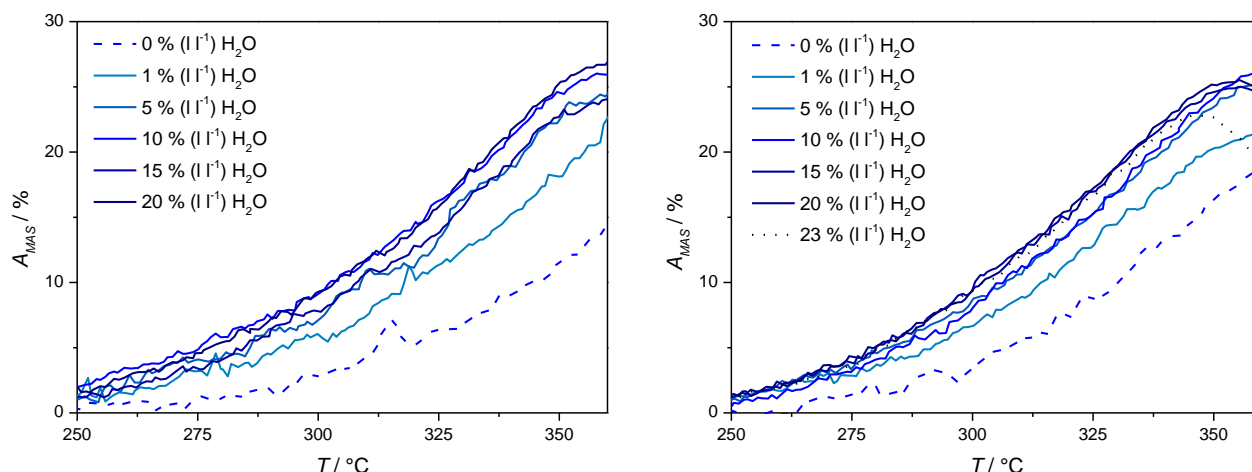
dieser Messung ab. Da die Temperaturprofile, wie in **Abb. 8-16** zu sehen, für die Wassermessungen bis 360 °C deckungsgleich verlaufen, konnte das Temperaturprofil der 10 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) Wassermessung für diese Messung verwendet werden. Für die Messung mit 23 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  kam es anlagenbedingt zu Konzentrationspulsen in der dritten TPReaktion. Wie bereits in **Abb. 7-26** zu sehen, sind die Kennzahlenverläufe der zweiten und dritten TPReaktion im Bereich bis 350 °C vergleichbar, deshalb wurde für die Vergleiche mit den anderen Wasserkonzentrationen in diesem Fall die zweite TPReaktion verwendet. Da in den Stabilitätsuntersuchungen festgestellt wurde, dass es im Temperaturbereich  $>350$  °C von der zweiten auf die dritte TPReaktion bei der  $\text{Cs}_2\text{HPA}$  noch Abweichungen auftreten, wird dieser Bereich für die 23 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) Wassermessung für die Interpretationen nicht berücksichtigt.

In **Abb. 8-27** sind die Verläufe der Umsätze der beiden Modellkatalysatoren gegen die Temperatur abgebildet. Die Umsätze der  $\text{Cs}_1\text{HPA}$  sind, wie auch in der Versuchsreihe mit Variation des Wasseranteils in allen Phasen der TPReaktion, etwas niedriger als die Umsätze der  $\text{Cs}_2\text{HPA}$ . Generell steigen die Umsätze durch Erhöhung des Wasseranteils im Bereich von 0-10 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  für die  $\text{Cs}_1\text{HPA}$  beziehungsweise 0-15 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) für die  $\text{Cs}_2\text{HPA}$ . Die Umsätze für Wasseranteile von 10-20 bzw. 23 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) liegen nahe beieinander. Es liegt jedoch weiterhin eine Tendenz zur Aktivitätssteigerung im Zusammenhang mit der Erhöhung des Wasseranteils vor.



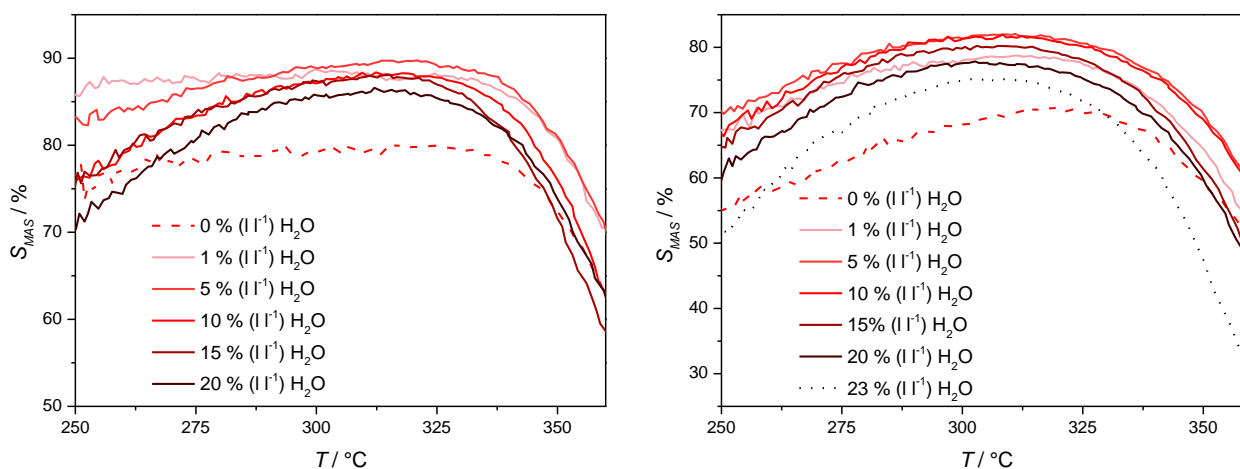
**Abb. 8-25:** Umsatz an MAC bei unterschiedlichen Wasseranteilen im Feed während der TPReaktionsphase an  $\text{Cs}_1\text{HPA}$ -3 (**links**),  $\text{Cs}_2\text{HPA}$ -2 (**rechts**) (Verläufe der Messung mit 23 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  aus der 2.TPReaktion). [Beißler2013]

Die Verläufe der Ausbeuten beider Modellkatalysatoren (**Abb. 8-26**) zeigen mit Wasser in der Gasphase eine deutlich höhere Ausbeute im Vergleich zu den Messungen ohne Wasserzusatz in der Gasphase. Eine signifikante Ausbeutesteigerung kann für den Bereich von 0-5 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  beobachtet werden. Die Ausbeuteverläufe der restlichen Messungen im Bereich von 5-20 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) bzw. 23 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  weichen für beide HPAs weniger als 3 % voneinander ab und sind somit vergleichbar.



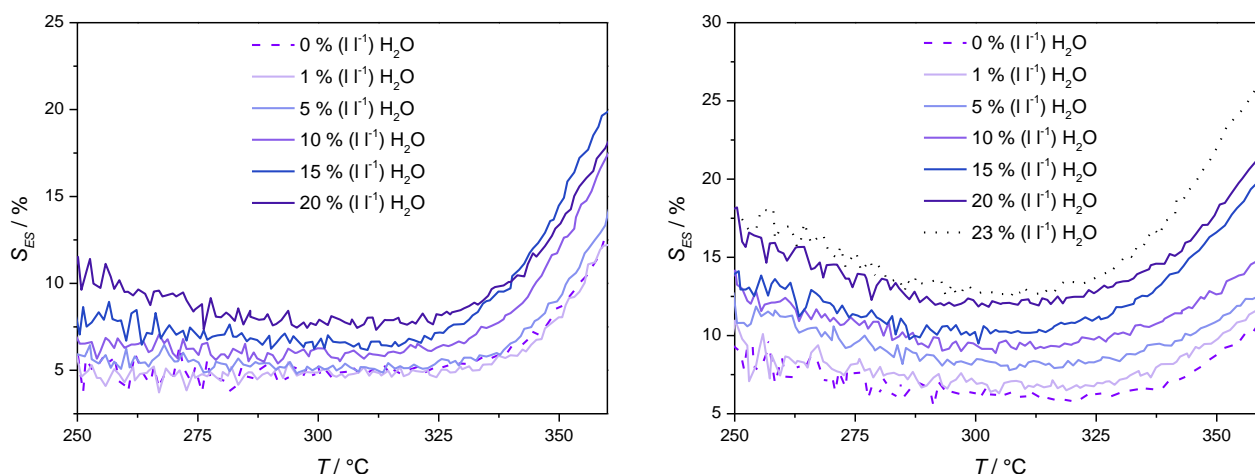
**Abb. 8-26:** Ausbeute an MAS bei unterschiedlichen Wasseranteilen im Feed während der TPReaktionsphase an Cs<sub>1</sub>HPA-3 (links), Cs<sub>2</sub>HPA-2 (rechts) (Verläufe der Messung mit 23 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O aus der 2. TPReaktion). [Beißler2013].

Die MAS-Selektivitätsverläufe dieser Messreihe sind in **Abb. 8-28** zu sehen. Ohne Wasserzusatz im Feed gilt für beide Katalysatoren für den Großteil des Temperaturbereichs, dass die Selektivität zu MAS am geringsten ist. Für die niedrigen Temperaturen <270 °C und die hohen Temperaturen >330 °C kommt es zu Überschneidungen der Selektivitätsverläufe der Messungen mit den höheren Wasserkonzentrationen von 15 % (l l<sup>-1</sup>) und mehr. Generell lässt sich auch für diese Wasservariationsmessreihen ein optimaler Wasserbereich für die MAS-Selektivität feststellen. Mit Erhöhung des Wasseranteils nimmt die Selektivität bezüglich MAS erst zu, bis zu einem Wasseranteil von 5 % (l l<sup>-1</sup>) bei der Cs<sub>1</sub>HPA und 5-10 % (l l<sup>-1</sup>) bei der Cs<sub>2</sub>HPA, und anschließend wieder ab. Die Selektivitätsverläufe der Messungen von 1-15 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O liegen, unter Berücksichtigung der maximalen Abweichung von 7 % aus den Vergleichsmessungen, alle nahe beieinander.



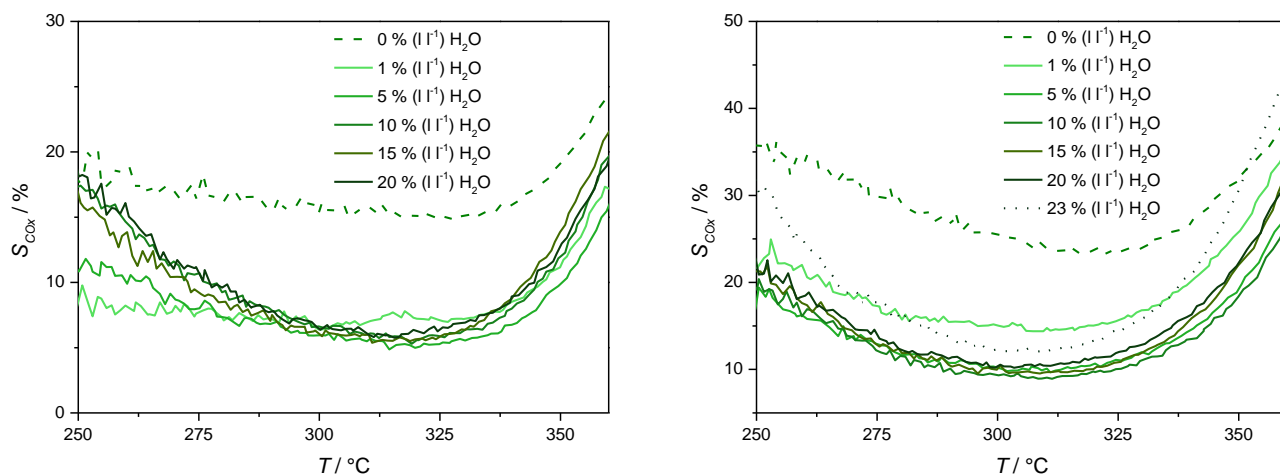
**Abb. 8-27:** Selektivität zu MAS bei unterschiedlichen Wasseranteilen im Feed während der TPReaktionsphase an Cs<sub>1</sub>HPA-3 (links), Cs<sub>2</sub>HPA-2 (rechts) (Verläufe der Messung mit 23 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O aus der 2. TPReaktion). [Beißler2013]

Die Selektivität zu Essigsäure zeigt bei den Messungen an der Cs<sub>2</sub>HPA eine klare Tendenz mit der Wasserkonzentration in der Gasphase zu steigen (Abb. 8-28 rechts). Für die Cs<sub>1</sub>HPA (Abb. 8-28 links) ist diese Tendenz ebenfalls gegeben. Jedoch sind die einzelnen Selektivitätsverläufe der Messungen nicht eindeutig voneinander abgetrennt. So überschneiden sich die Verläufe der 15 und 20 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O Messung und die Verläufe der 0 und 1 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O Messung. Die Selektivität zur Essigsäure liegt generell bei der Cs<sub>1</sub>HPA niedriger als bei der Cs<sub>2</sub>HPA, somit kommt es durch den höheren Versalzungsgrad zu einer stärkeren Nebenproduktbildung.



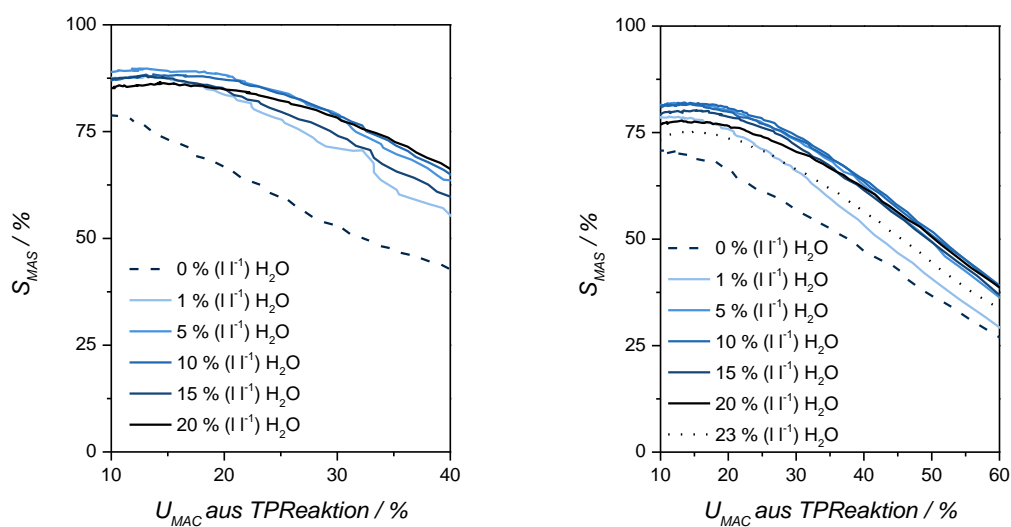
**Abb. 8-28:** Selektivität zu ES bei unterschiedlichen Wasseranteilen im Feed während der TPReaktionsphase an Cs<sub>1</sub>HPA-3 (links), Cs<sub>2</sub>HPA-2 (rechts) (Verläufe der Messung mit 23 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O aus der 2.TPReaktion). [Beißler2013]

Die Selektivität zu den Totaloxidaionsprodukten CO<sub>x</sub> ist in Abb. 8-29 abgebildet. Die Neigung zur Totaloxidation ist wiederum bei beiden HPAs ohne Wasserezusatz in der Gasphase am stärksten. Bereits durch geringe Mengen an Wasser wird die Totaloxidation signifikant zurückgedrängt, was die 1 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O Messung zeigt. Am Cs<sub>1</sub>HPA-System liegen alle Messungen mit Wasser in einem ähnlichen Selektivitätsbereich. Der Wasseranteil im Bereich von 1-20 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O hat keinen signifikanten Einfluss auf die Totaloxidation. Bei den Messungen an der Cs<sub>2</sub>HPA sind die Messungen mit 1 und 25 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O hervorzuheben. Sie liegen zwischen den Selektivitätsverläufen der Messungen mit 5-20 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O und der 0 % (l l<sup>-1</sup>) Wassermessung. Dies lässt darauf schließen, dass an diesem System die Wassermenge mit 1 % (l l<sup>-1</sup>) für ein optimales Selektivitätsmuster noch zu niedrig und mit 23 % (l l<sup>-1</sup>) bereits zu hoch ist. Die geringste Neigung zur Totaloxidation zeigt die Cs<sub>2</sub>HPA im Wasserbereich von 5-20 % (l l<sup>-1</sup>).



**Abb. 8-29:** Selektivität zu  $\text{CO}_x$  bei unterschiedlichen Wasseranteilen im Feed während der TPReaktionsphase gegen die Temperatur an  $\text{Cs}_1\text{HPA-3}$  (links),  $\text{Cs}_2\text{HPA-2}$  (rechts) (Verläufe der Messung mit 23 % (l l<sup>-1</sup>)  $\text{H}_2\text{O}$  aus der 2. TPReaktion). [Beißler2013]

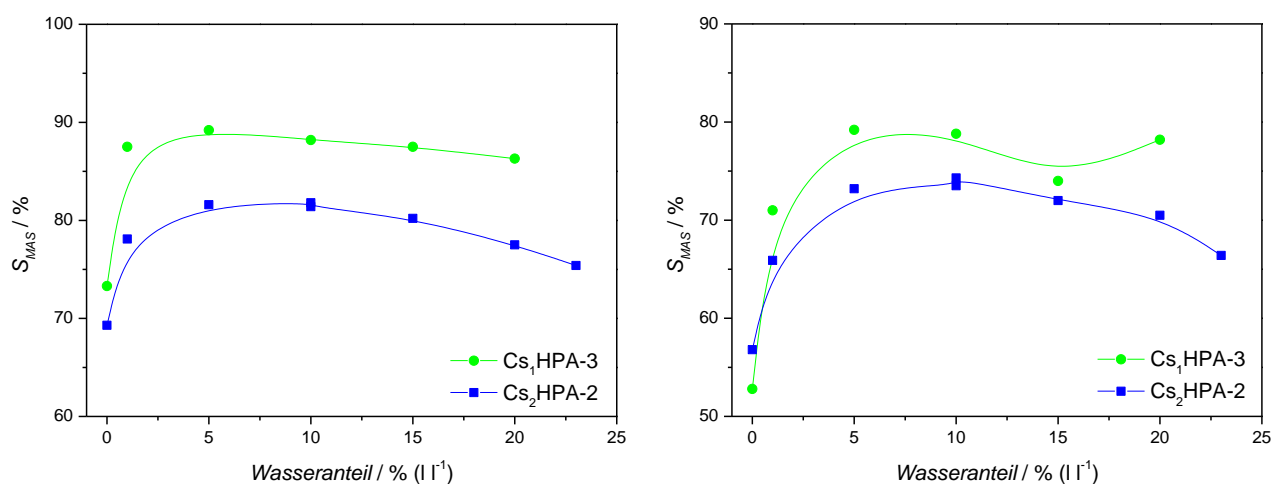
Für diese Wasservariationsmessreihe sind in **Abb. 8-30** Selektivitäts-/Umsatzdiagramme, die aus den Daten der TPReaktionsexperimente gewonnen wurden, dargestellt. Bei beiden Katalysatorsystemen liegen die Messwerte ohne Wasserzusatz am niedrigsten. Die Selektivitäts-/Umsatzkurven liegen bei allen Messungen mit Wasser nahe beieinander, wobei die jeweils niedrigste und die jeweils höchste Wasserkonzentration unterhalb der restlichen Messungen verlaufen. Im Vergleich zu den Messungen mit Wasservariation in allen Phasen liegen die Kurven näher beieinander. Somit hat die Wasserkonzentration in der Abkühlphase einen gewissen Einfluss auf die Verläufe, es bestätigt sich jedoch das Bild, dass Wasser das Selektivitäts-/Umsatzverhalten der HPAs steigert und es einen begünstigten Bereich der Wasserkonzentration gibt.



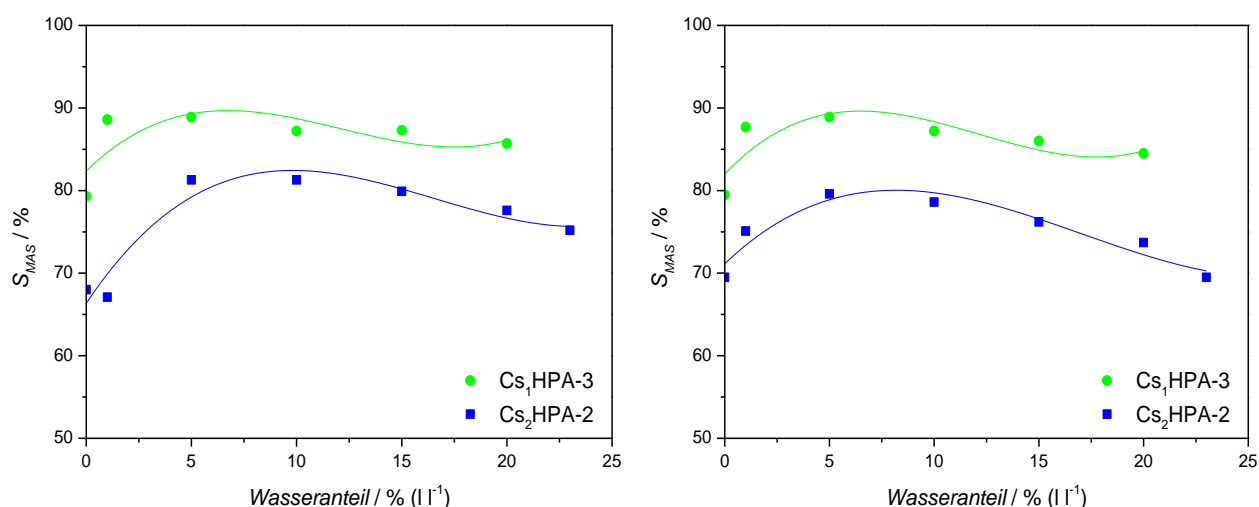
**Abb. 8-30:** Selektivität zu MAS gegen den Umsatz aus der TPReaktion bei unterschiedlichen Wasseranteilen im Feed innerhalb der Reaktionsphase an  $\text{Cs}_1\text{HPA-3}$  (links),  $\text{Cs}_2\text{HPA-2}$  (rechts) (Verläufe der 23 % (l l<sup>-1</sup>) Wasser Messung aus der 2. TPReaktion). [Beißler2013]

Zur Veranschaulichung des Selektivitätsverhaltens in Abhängigkeit des Wasseranteils in der Gasphase sind die Selektivitäten zu MAS in **Abb. 8-31** bei zwei exemplarischen Umsätzen und in **Abb. 8-32** bei zwei exemplarischen Temperaturen gegen den Wasseranteil aufgetragen. Bei Messwerten die bei einem gewissen Umsatz abgelesen werden, ist zu bedenken, dass bei den TPReaktionensmessungen unterschiedliche Temperaturen zu Grunde liegen.

Die Funktion der MAS-Selektivität in Abhängigkeit der Wasserkonzentration in der Gasphase zeigt bei allen Diagrammen (**Abb. 8-31** und **Abb. 8-32**) einen mit dem Wasseranteil erst ansteigenden und dann abfallenden Verlauf und somit ein Maxima. Für die Cs<sub>1</sub>HPA ist dieses Verhalten nicht ganz so eindeutig wie für die Cs<sub>2</sub>HPA. Die anfangs starke Zunahme der Selektivität zu MAS im Bereich von 0 auf 5 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O ist hier ebenfalls gegeben, doch die Abnahme der MAS-Selektivität bei höheren Wasseranteilen ist an diesem Katalysator nicht so klar ausgeprägt.



**Abb. 8-31:** Selektivität zu MAS gegen den Wasseranteil in der Gasphase in den Reaktionsphasen bei einem Umsatz von 15 % (oben) und 30 % (links) für Cs<sub>1</sub>HPA-3 (grün) und Cs<sub>2</sub>HPA-2 (blau).



**Abb. 8-32:** Selektivität zu MAS gegen den Wasseranteil in der Gasphase in den Reaktionsphasen bei 300 °C (links) und 330 °C (rechts) für Cs<sub>1</sub>HPA-3 (rot) und Cs<sub>2</sub>HPA-2 (schwarz).

---

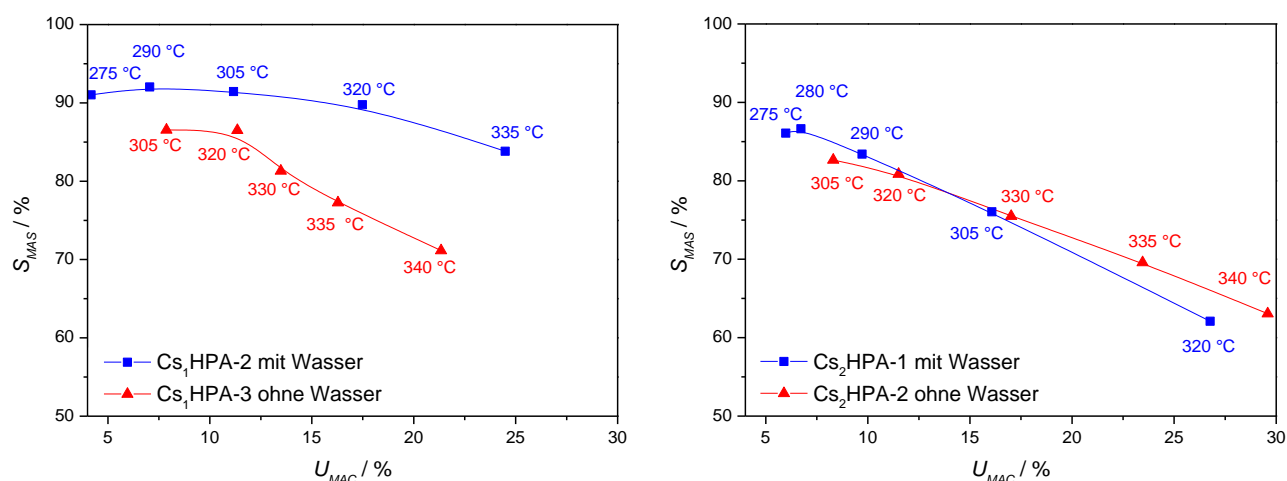
### Kurzzusammenfassung 8.2.1

- Mit dem Wasseranteil steigt die Aktivität der Katalysatoren und die Selektivität zum Nebenprodukt Essigsäure.
- Die Aktivitätssteigerung scheint zu stagnieren (siehe Umsatz-/Temperaturdiagramme der Wasservariationsreihen in allen Phasen der TPReaktion und nur in der Reaktionsphase). Dies würde auch mit den von *Konishi et al.* stationär durchgeführten Messungen zum Einfluss des Wasseranteils korrelieren, siehe **Abb. 2-12 rechts** [Konishi1982].
- Die Selektivität zu den Totaloxidaionsprodukten ist ohne Wasserzusatz in der Gasphase am stärksten ausgeprägt.
- Bereits durch kleine Mengen Wasser wird die Totaloxidation zurückgedrängt.
- Für die Selektivität zu MAS zeigt sich der steilste Anstieg im Bereich von 0-5 % ( $l\ l^{-1}$ ) Wasser in der Gasphase, bei weiterer Erhöhung des Wasseranteils stagniert die Selektivitätszunahme und tendiert dazu wieder zu fallen.
- Die voranstehenden Beobachtungen wurden sowohl bei den Versuchsreihen mit Wasservariationen im gesamten TPReaktionszyklus als auch nur in der TPReaktion beobachtet.
- Jedoch sind Abweichungen zwischen den Messungen mit Wasservariation in allen Phasen und nur in der TPReaktion festzustellen. Der Wasseranteil besitzt somit in den Abkühlphasen durchaus einen Einfluss auf die weitere Performance des Katalysators.
- Der Wasseranteil in der Reoxidationsphase besitzt keinen Einfluss auf die TPReaktionsphase.
- Zwischen den beiden Modellkatalysatoren ( $Cs_1HPA$  und  $Cs_2HPA$ ) konnte kein signifikanter Unterschied bezüglich des Wassereinflusses auf die TPReaktion verifiziert werden.

### **8.2.2 Stationäre Untersuchungen**

Im Rahmen der Isotopenaustauschexperimente wurden die Katalysatoren stationär bei verschiedenen Temperaturen eingefahren. Da dies sowohl mit 7 % ( $l\ l^{-1}$ ) Wasser als auch ohne Wasser durchgeführt wurde, ist es möglich, daraus Selektivitäts-/Umsatzdiagramme für beide HPAs aus stationären Messungen zu erstellen (**Abb. 8-33**). Es sei hier angemerkt, dass es sich nicht um dieselbe Charge handelt. Wie jedoch in **Abschnitt 7.2** gezeigt wurde, sind die beiden Chargen relativ gut miteinander vergleichbar und sollten somit für einen Vergleich des Selektivitäts-/Umsatzverhaltens mit und ohne Wasser geeignet sein.

Für die  $Cs_1HPA$  liegen auch im Falle der stationären Messungen die Werte ohne Wasserzusatz zur Gasphase unterhalb der Werte mit 7 % ( $l\ l^{-1}$ ) Wasserzusatz zum Feed. Die  $Cs_2HPA$  zeigt hingegen ein ähnliches Selektivitäts-/Umsatzverhalten mit und ohne Wasserzusatz.

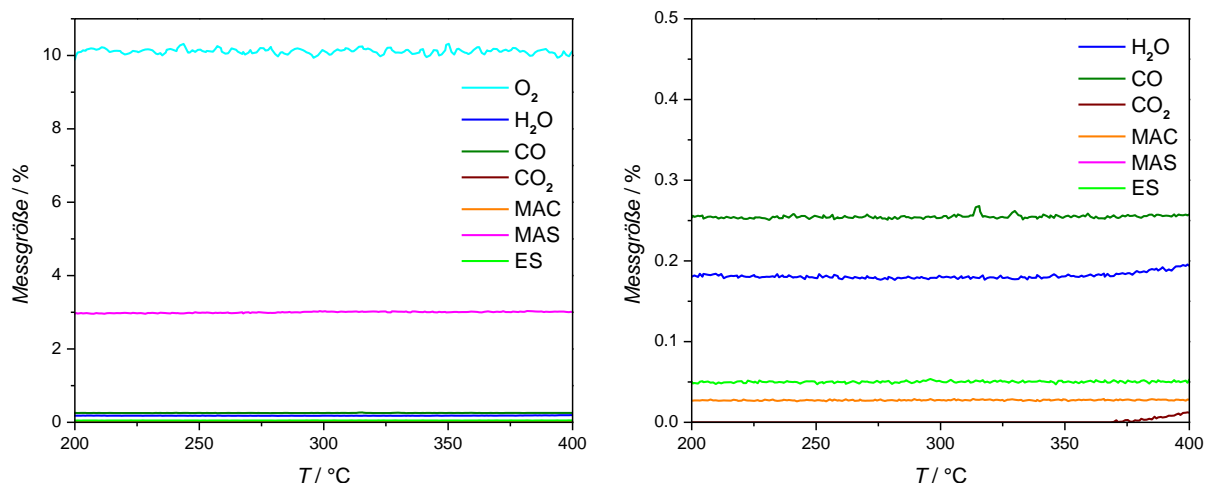


**Abb. 8-33:** MAS-Selektivitäts-/Umsatzdiagramme der Cs<sub>1</sub>HPA (links) und der Cs<sub>2</sub>HPA (rechts) aus den stationären Messungen vor den SSITKA-Experimenten.

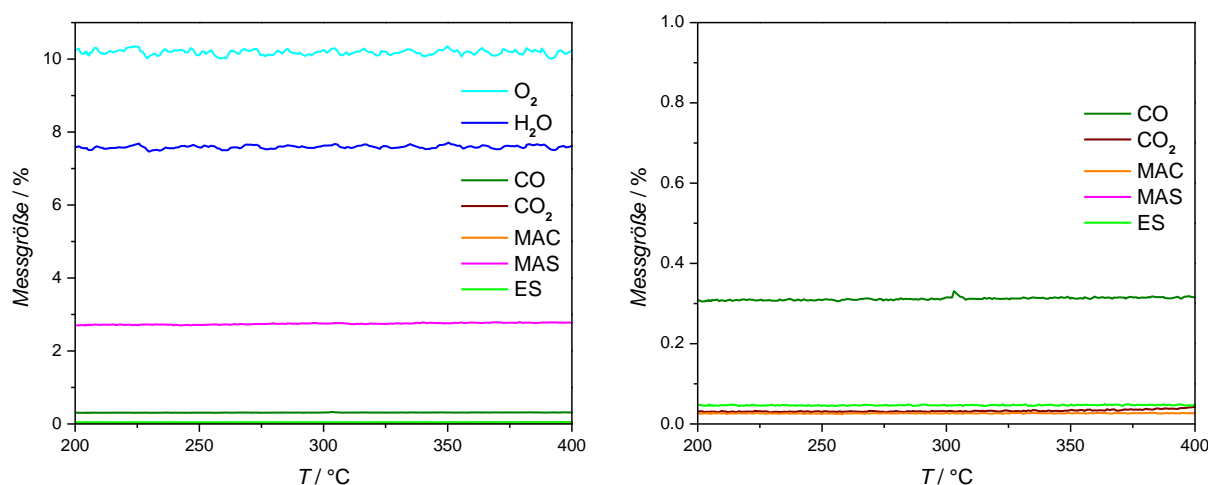
### 8.3 Untersuchungen zur Essigsäurebildung

Die Essigsäure stellt bei der Partialoxidation von MAC zu MAS neben der Totaloxidation das mengenmäßig bedeutendste Nebenprodukt dar. Die ES könnte hierbei zum einen direkt aus dem MAC oder als Folgeprodukt aus der MAS gebildet werden. Um einen genaueren Einblick in die ES-Bildung zu erhalten, werden in diesem Abschnitt neben den Selektivitäts-/Umsatzdiagrammen aus den stationären SSITKA-Messungen sowohl Leerrohrmessungen als auch einzelne TPReaktionsmessungen (ohne Vorbehandlung mit nur einem Zyklus) mit MAS als Sondenmolekül betrachtet. Der Wassereinfluss auf die Essigsäurebildung ausgehend von MAC wurde bereits in **Abschnitt 8.2** ausführlich behandelt. Der Wassereinfluss auf MAS als Sondenmolekül wird hier ergänzend betrachtet. Bei den Leerrohrmessungen mit MAS als Sondenmolekül ist ohne (**Abb. 8-34**) als auch mit 7 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O in der Gasphase (**Abb. 8-35**) im Temperaturbereich bis 360 °C keine Gasphasenreaktion zu beobachten. Im Temperaturbereich >360 °C kommt es zur Totaloxidation der MAS und somit zur Bildung von H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und in geringem Maße von CO. Die Konzentrationen der ES (0,05 % (l l<sup>-1</sup>) und MAC (0,03 % (l l<sup>-1</sup>)) liegen im Bereich des Untergrunds und zeigen über den kompletten Temperaturbereich hinweg keine Konzentrationsänderung. Ob es sich hierbei um ein Untergrundsignal oder um gebildete ES und MAC handelt kann nicht sicher festgestellt werden. Auch bei den Leerrohrmessungen mit MAS als Sondenmolekül bewirkt die Wasseranwesenheit, wie schon bei den MAC-Leerrohrmessung (vgl. **Abb. 8-11**), eine bei niedrigeren Temperaturen einsetzende Totaloxidation. Bei den Messungen mit MAS als Sondenmolekül kann ebenfalls der Temperaturbereich von 250 bis 360 °C ohne weitere Berücksichtigung der Gasphasenreaktion betrachtet werden.





**Abb. 8-34:** Konzentrationsverläufe der Leerrohrmessung mit 3 % (l l<sup>-1</sup>) MAS (Rest: He) in Abhängigkeit der Temperatur.

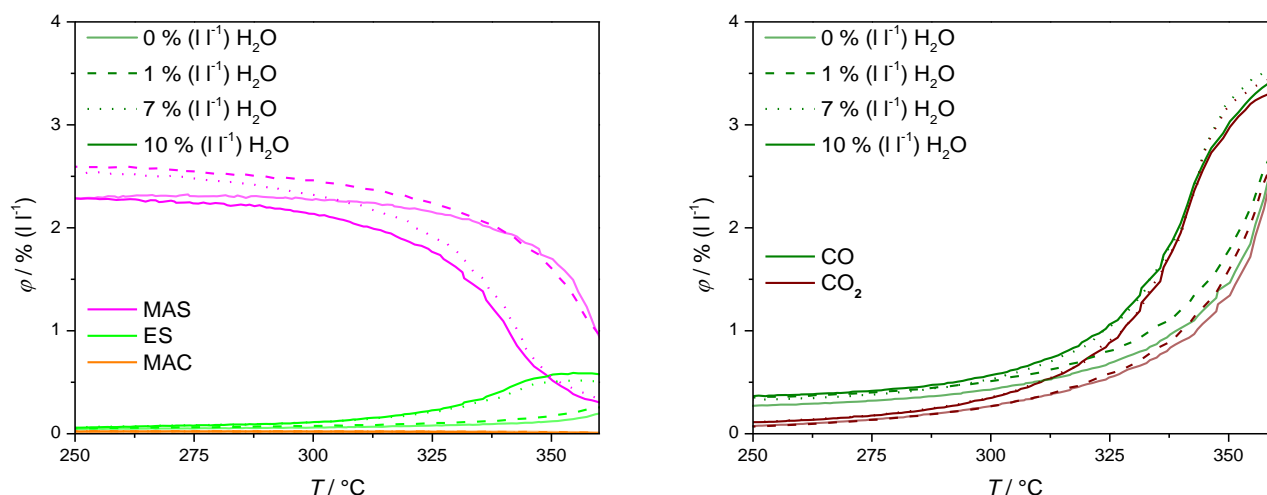


**Abb. 8-35:** Konzentrationsverläufe der Leerrohrmessung mit 3 % (l l<sup>-1</sup>) MAS und 7 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O (Rest: He) in Abhängigkeit der Temperatur.

Um die Bildung der ES aus der MAS bei verschiedenen Wasserkonzentrationen in der Gasphase betrachten zu können, erfolgten einzelne TPReaktion (vgl. **Abschnitt 5.3.2**) bei unterschiedlichen Wasseranteilen in der Gasphase von 0 bis 10 % (l l<sup>-1</sup>). Die Messungen erfolgten an der Cs<sub>2</sub>HPA-2. In **Abb. 8-36** sind die Konzentrationsverläufe von MAC, MAS, ES und den Totaloxidationsprodukten gegen die Temperatur aufgetragen. Die ES-Bildung aus MAS wird durch Wasser begünstigt. Die maximale ES-Konzentrationen liegen bei:

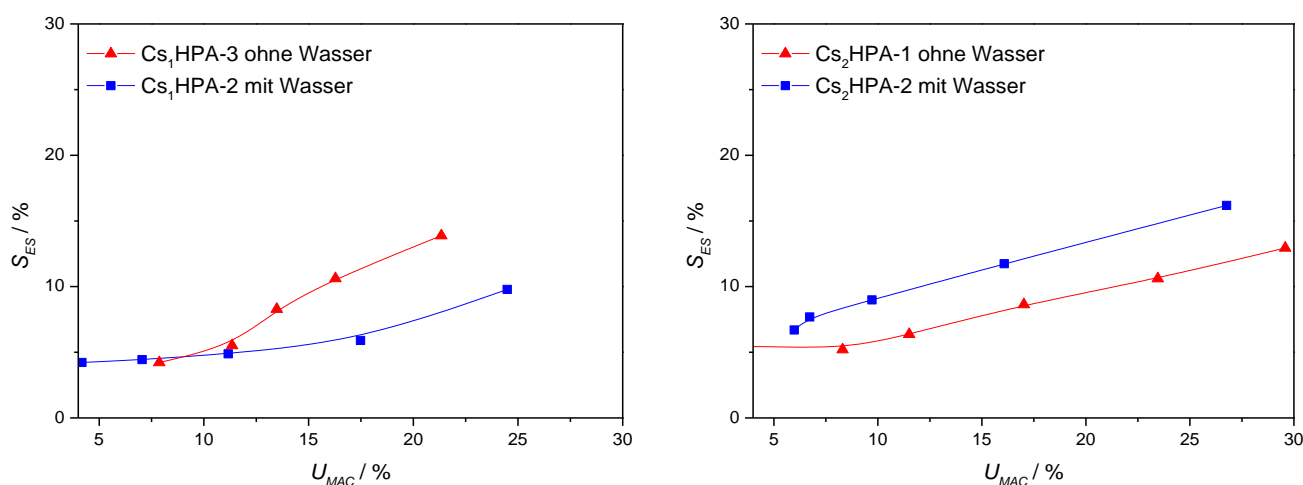
Wasseranteil in der Gasphase	$\phi_{\text{ES,Max}}$
/ % (l l <sup>-1</sup> ) H <sub>2</sub> O	/ % (l l <sup>-1</sup> )
0	0,2
1	0,3
7	0,5
10	0,6

Auch die Totaloxidationsproduktbildung wird durch die Wasseranwesenheit gefördert, sodass die MAS bei niedrigeren Temperaturen umgesetzt wird. MAC liegt wiederum im Untergrund vor, bei höheren Temperaturen  $>330\text{ °C}$  geht dieses Signal zurück. Auf Grund der sehr geringen Mengen kann jedoch hierüber keine belastbare Aussage getroffen werden.



**Abb. 8-36:** Konzentrationsverläufe von MAS, ES und MAC (links) sowie CO und CO<sub>2</sub> (rechts) mit 2,5 % (l l<sup>-1</sup>) MAS und unterschiedlichen Wasseranteilen als Edukte (Rest: He) an 100 mg Cs<sub>2</sub>HPA-2 (einzeln gefahrene TPReaktionen).

Aus den stationären SSITKA-Messungen an den Modelkatalysatoren Cs<sub>1</sub>HPA und Cs<sub>2</sub>HPA wurde auch für die Komponente ES jeweils ein Selektivitäts-/Umsatzdiagramm angefertigt (Abb. 8-37). Der Verlauf der ES-Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes an MAC deutet hierbei tendenziell auf eine Folgereaktion hin. Somit wird konstatiert, Wasser wirkt sich nicht nur ausgehend von MAC fördernd auf die ES-Bildung aus, sondern auch auf die Reaktion MAS zu ES. Des Weiteren wird ES nicht direkt aus MAC gebildet sondern sehr wahrscheinlich aus MAS.



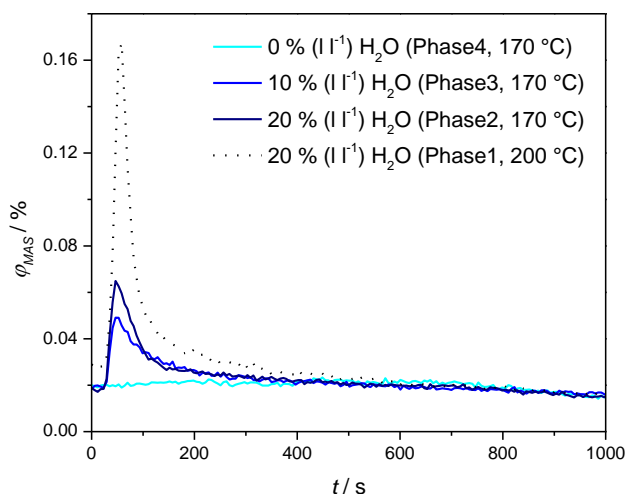
**Abb. 8-37:** ES-Selektivitäts-/Umsatzdiagramme der Cs<sub>1</sub>HPAs (links) und der Cs<sub>2</sub>HPAs (rechts) aus den stationären Messungen vor den SSITKA-Experimenten mit optischer Führungslinie.

## 8.4 Desorptionsversuche

Die Desorption ist ein wichtiger Teilschritt in der Katalyse. Zur Untersuchung des Wassereinflusses auf die Desorption der Methacrylsäure wurden zwei Arten an Desorptionsversuchen durchgeführt. Zum einen wurden hierbei Versuche bei gleichbleibender Temperatur konzentrationenprogrammiert (CP) und zum anderen um eine Temperaturprogrammierung (TP) ergänzte Experimente durchgeführt (siehe auch **Abschnitt 5.3.3**).

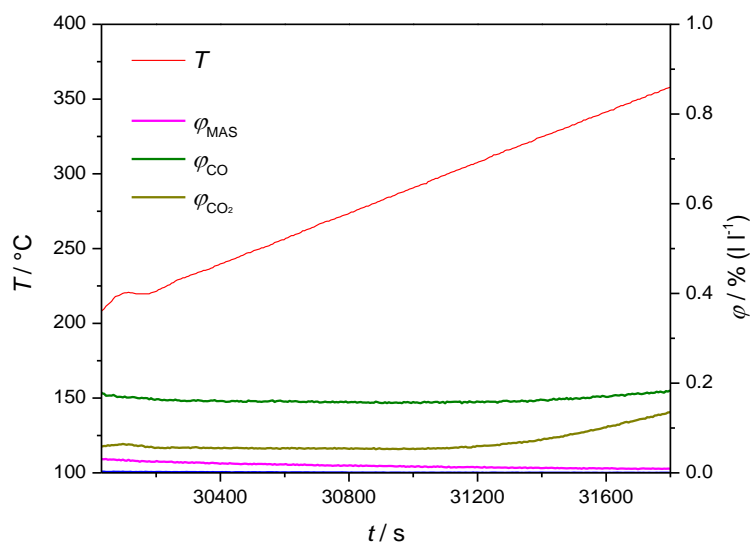
Zunächst werden die Ergebnisse zum Desorptionsverhalten der Methacrylsäure des Versuchs mit gekoppelter CP- und TPDesorption aufgeführt. Die Cs<sub>1</sub>HPA-2 wurde hierbei zunächst nach der TPReaktionsmethode 2 eingefahren und im Anschluss bei 200 °C für eine halbe Stunde MAS adsorbiert. Darauf folgte, nach einer Spülphase mit He, das Umschalten des Feedgases von He auf 20 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O (Rest He). Nach ca. drei Minuten wurde dann die Temperaturprogrammierung gestartet und bis auf 350 °C mit 10 K min<sup>-1</sup> aufgeheizt. Die darauf folgende Variation der Wasserkonzentration in den Desorptionsphasen und die dazugehörigen Adsorptionsphasen erfolgten bei 170 °C mit TPDesorptionsphasen nach 5 min bis 300 °C. Der genaue Ablauf dieses und des im Anschluss aufgeführten Experiments sind dem **Abschnitt 5.3.3** zu entnehmen.

Die Volumenanteile der MAS in der Desorptionsphase nach dem Umschalten des Feedgases sind in **Abb. 8-38** gegen die Zeit dargestellt. Die desorbierte Menge an MAS bei 200 °C und 20 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O ist im Vergleich zur desorbierten Menge an MAS bei 170 °C und 20 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O deutlich höher. Es scheint als ob bei 200 °C mehr MAS an der HPA adsorbiert und somit auch wieder desorbieren kann. Bei der Gegenüberstellung der Desorptionsmessungen bei unterschiedlichen Wasseranteilen und gleicher Fahrweise ist ein klarer Trend zur Desorptionssteigerung mit Erhöhung des Wasseranteils ersichtlich. In der ab 300 s stattfindenden Temperaturerhöhung findet keine weitere im Rahmen der analytischen Auflösung auswertbare MAS-Desorption statt.



**Abb. 8-38:** Volumenanteile an MAS aus den Desorptionsphasen 1 bis 4 nach dem Einfahren nach TPReaktionsmethode 2 mit anschließenden 30 minütigen MAS-Adsorptionsphasen gekoppelt mit TPDesorptionen mit unterschiedlichen Wasseranteilen in der Gasphase. (Katalysator: 500 mg Cs<sub>1</sub>HPA-2) Über die Phasen 1 bis 4 ist die Reihenfolge der Messungen ersichtlich.

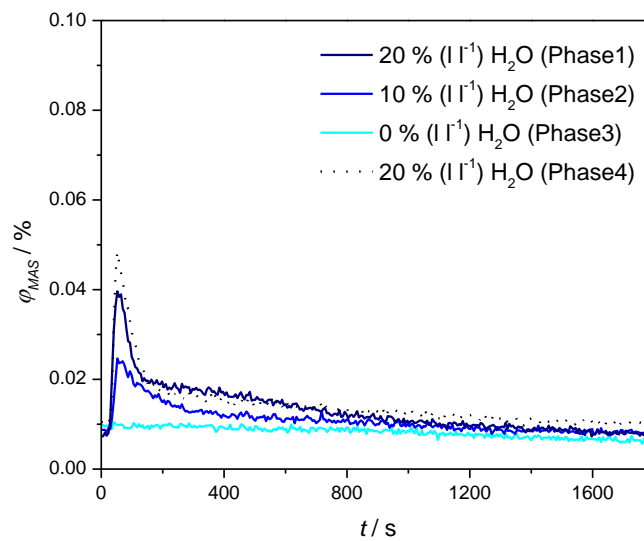
In **Abb. 8-39** ist die TPDesorptionsphase der ersten Ad- und Desorptionsphase bei 200 °C zu sehen. In dieser Abbildung wird gezeigt, dass die MAS bei höheren Temperaturen nicht noch einmal verstärkt desorbiert. Des Weiteren wird ab 300 °C ersichtlich, dass die auf der Oberfläche verbleibende MAS zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O totaloxidiert wird und ab 320 °C auch CO gebildet wird. Bei den relativ hohen Startwerten des CO und CO<sub>2</sub> handelt es sich um den Untergrund nicht um CO und CO<sub>2</sub> aus der Totaloxidation der MAS.



**Abb. 8-39:** TPDesorptionsphase der ersten Ad- und Desorptionsphase bei 200 °C an Cs<sub>1</sub>HPA-2 (Startwerte an CO und CO<sub>2</sub> entsprechen dem Untergrund dieser Messung).

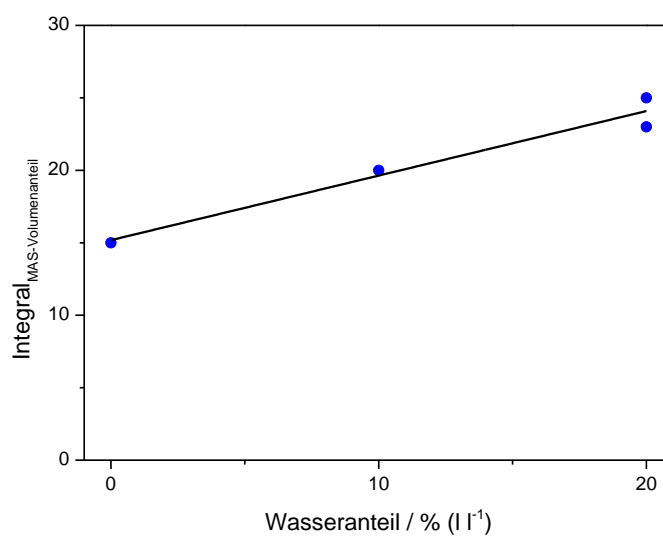
Nachdem in der ersten Desorptionsversuchsreihe festzustellen war, dass die MAS sehr schnell nach dem Zuschalten des Wassers desorbiert und die TPDesorption keine weiteren Erkenntnisse lieferte, erfolgten im Weiteren Ad- und Desorptionsversuche bei einer Temperatur von 170 °C ohne zwischengeschaltete TP-Phasen und Reoxidationszyklen, für Details siehe **Abschnitt 5.3.3**. Als erstes erfolgten die Zyklen mit 20, 10 und 0 % (l l<sup>-1</sup>) Wasseranteil in der Gasphase und anschließend wurde die Messung mit 20 % (l l<sup>-1</sup>) Wasseranteil in der Gasphase zur Kontrolle wiederholt.

Die Volumenanteile der MAS sind in **Abb. 8-40** gegen die Zeit aufgetragen abgebildet. Auch in dieser Versuchsreihe bestätigte sich die desorptionserleichternde Wirkung des Wassers. Bei Wasserabwesenheit in der Gasphase desorbiert die MAS nur sehr langsam. Ein großer Teil der MAS verbleibt auf dem Katalysator, was im Weiteren zu einer Vercokung der Oberfläche oder zur Totaloxidation führen kann.



**Abb. 8-40:** Volumenanteile von MAS aus Desorptionsversuchen bei einer Temperatur (Solltemp. 170 °C, Isttemp. 175 °C) mit unterschiedlichen Wasseranteilen in der Gasphase nach dem Einfahren nach TPReaktionsmethode 2 und jeweiliger 30 minütiger MAS-Adsorptionsphase. (Katalysator: 500 mg Cs<sub>1</sub>HPA-3) Über die Phasen 1 bis 4 ist die Reihenfolge der Messungen ersichtlich.

In **Abb. 8-41** sind die Flächen unter der MAS-Volumenanteilskurve, welche sich analog der Stoffmenge an MAS verhalten, gegen den Wasseranteil in der Gasphase aufgetragen. Es wird ersichtlich, dass wie bereits in **Abb. 8-40** zu vermuten war, die Flächen unter der MAS-Volumenanteilskurven der 20 % (l l<sup>-1</sup>) Wassermessungen nur geringfügig voneinander abweichen. Die durch die Punkte gelegte Führungslinie veranschaulicht die desorptionsbeschleunigende Wirkung des Wassers.



**Abb. 8-41:** Integrale der desorbierten MAS-Volumenanteile von 0 bis 1800 s in Abhängigkeit des Wasseranteils in der Gasphase mit Führungslinie. (Katalysator: 500 mg Cs<sub>1</sub>HPA-3)

## 8.5 Mechanistische Untersuchungen zum Sauerstoffaustausch und Wassereinfluss

Nach den Studien zum Wassereinfluss auf den Festkörper, die Performance und die Desorption wird im Folgenden der Fokus auf die mechanistischen Abläufe gelegt. Zur Untersuchung des Sauerstoffein- und Sauerstoffausbaus und zur Studie des Wassereinflusses auf den Mechanismus wurden verschiedene SSITKA-Experimente durchgeführt.

Zu Beginn einer jeden SSITKA-Messung wird das System bei einer fest eingestellten Reaktortemperatur stationär eingefahren. Die ersten 10 min, die zu Beginn einer jeden SSITKA-Messung gezeigt werden, sind somit nur ein Bruchteil der eigentlichen stationären Messung und repräsentieren diese. Im stationären Zustand des Reaktionssystems wird das Sprungexperiment durchgeführt, bei dem eine Komponente, in dieser Arbeit  $^{16}\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , gegen ihr Isotopologes,  $^{18}\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , ausgetauscht wird.

### 8.5.1 $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA ohne Wasserzusatz zur Gasphase

Die Messungen der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA Versuchsreihe ohne Wasserzusatz zur Gasphase fanden bei 150 °C, unterhalb der Reaktionstemperatur (globaler Umsatz gleich null) und bei fünf Reaktionstemperaturen statt. Die jeweiligen Temperaturen und die Kennzahlen aus den dazugehörigen stationären Experimenten an den zwei Modellkatalysatoren Cs<sub>1</sub>HPA-3 und Cs<sub>2</sub>HPA-2 sind in **Tabelle 8-2** und **Tabelle 8-3** aufgeführt. Die niedrigste Reaktionstemperatur wurde dabei so gewählt, dass der Umsatz bei > 5 % liegt, um eine ausreichende Messgenauigkeit zu erzielen.

Wie den folgenden Tabellen zu entnehmen ist, steigt der Umsatz an MAC und die Ausbeute an MAS bei beiden HPA-Messreihen mit der Temperatur an. Die Selektivität zu MAS ist bei der niedrigsten Reaktionstemperatur am höchsten und nimmt dann kontinuierlich ab, da die Nebenreaktion zu Essigsäure und die Totaloxidation durch die Temperaturerhöhung begünstigt werden. Die Cs<sub>2</sub>HPA zeigt auch bei diesen stationären Experimenten höhere Umsätze als die Cs<sub>1</sub>HPA, welche wiederum eine höhere Selektivität zu MAS als die Cs<sub>2</sub>HPA aufweist.

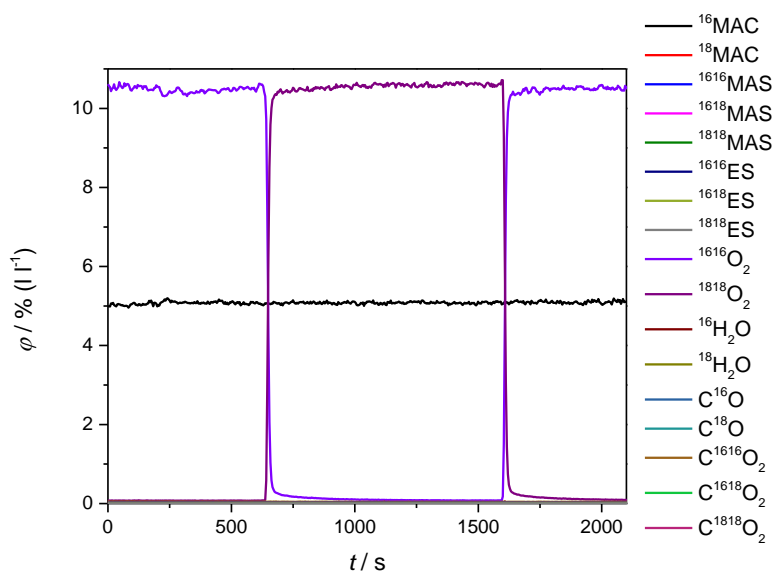
**Tabelle 8-2:** Reaktortemperaturen und die dazugehörigen Kennzahlen  $U$ ,  $S$  und  $A$  aus der stationären Phase vor der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messung ohne Wasserzusatz in der Gasphase an 100 mg Cs<sub>1</sub>HPA-3. (Feed: 5,0 % (l l<sup>-1</sup>) MAC; 10,7 % (l l<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>)

T/°C	$U_{\text{MAC}}/\%$	$S_{\text{MAS}}/\%$	$S_{\text{ES}}/\%$	$S_{\text{CO}_x}/\%$	$A_{\text{MAS}}/\%$
150	0	-	-	-	-
305	7,9	86,6	4,2	9,2	6,8
320	11,3	86,5	5,5	8,0	9,8
330	13,5	81,3	8,3	10,4	11,0
335	16,3	77,3	10,6	12,1	12,6
340	21,3	71,2	13,9	15,0	15,2

**Tabelle 8-3:** Reaktortemperaturen und die dazugehörigen Kennzahlen  $U$ ,  $S$  und  $A$  aus der stationären Phase vor der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messung ohne Wasserzusatz in der Gasphase an 100 mg  $\text{Cs}_2\text{HPA-2}$ . (Feed: 5,0 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) MAC; 10,6 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ )

$T/^\circ\text{C}$	$U_{\text{MAC}}/\%$	$S_{\text{MAS}}/\%$	$S_{\text{ES}}/\%$	$S_{\text{CO}_2}/\%$	$A_{\text{MAS}}/\%$
150	0	-	-	-	-
305	8,3	82,9	5,2	11,8	6,9
320	11,5	81,0	6,4	12,6	9,3
330	17,0	75,6	8,6	15,7	12,9
335	23,5	69,7	10,6	19,7	16,3
340	29,6	63,1	13,0	23,9	18,7

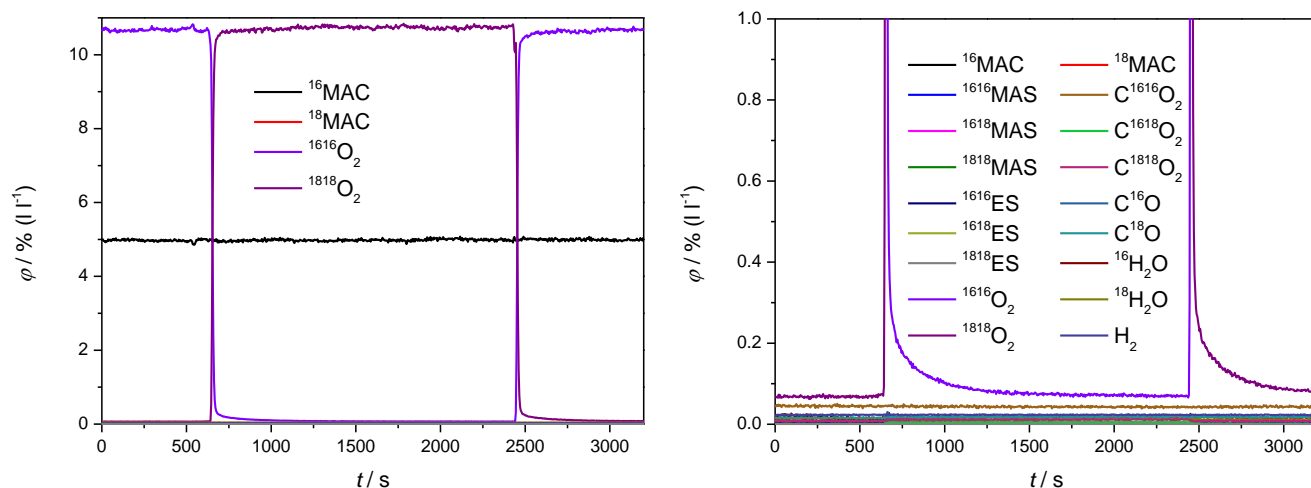
Bei den verschiedenen Reaktortemperaturen wurden jeweils Blindmessungen im Leerrohr durchgeführt, um eine Reaktion in der Gasphase ausschließen zu können. Exemplarisch dafür ist die Messung bei 340 °C, der höchsten Reaktortemperatur, in **Abb. 8-42** dargestellt. Der Wechsel von  $^{16}\text{O}_2$  und  $^{18}\text{O}_2$  geht sehr schnell, in 60-90 s erreicht der getauschte Sauerstoff vergleichbare Volumenanteile. Die Konzentration an MAC bleibt über das ganze Sprungexperiment hinweg konstant. Zusätzlich zu den Signalen im Untergrundrauschen werden keine gebildeten Produkte detektiert. Es findet ohne Katalysator kein Sauerstoffaustausch zwischen Gasphasensauerstoff und MAC statt.



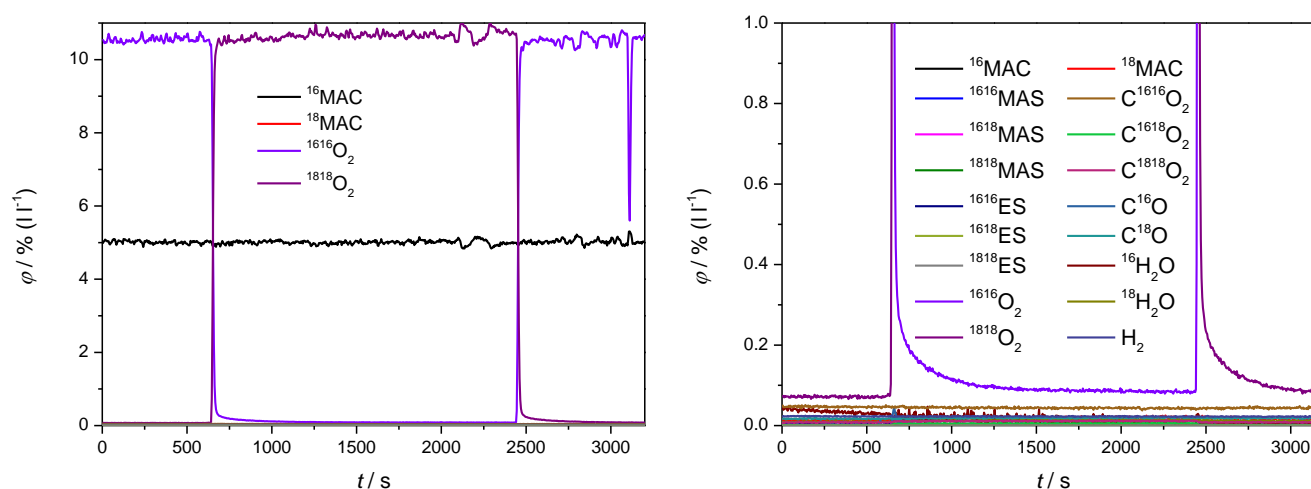
**Abb. 8-42:** Leerrohrmessung zu den  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen ohne Wasserzusatz in der Gasphase bei 340 °C Reaktortemperatur.

Die Messungen bei 150 °C Reaktortemperatur (siehe **Abb. 8-43** und **Abb. 8-44**) verhalten sich analog der Leerrohrmessung. Auch in diesem Fall findet ein schneller Tausch des Sauerstoffs statt,  $^{18}\text{O}_2$  erreicht nach ungefähr einer Minute bereits den Wert des vorher dosierten  $^{16}\text{O}_2$ . Die Volumenanteile an MAC bleiben konstant und es wird kein  $^{18}\text{O}$ -markiertes MAC detektiert. In diesem Temperaturbereich liegt noch kein Umsatz an MAC vor und somit werden auch keine Produkte neben

den Signalen im Untergrundrauschen detektiert. Der  $^{16}\text{O}_2$ -Konzentrationspuls bei  $> 3000$  s in **Abb. 8-44 links** ist auf eine Schwankung des MFCs zurückzuführen und wird nicht weiter berücksichtigt.



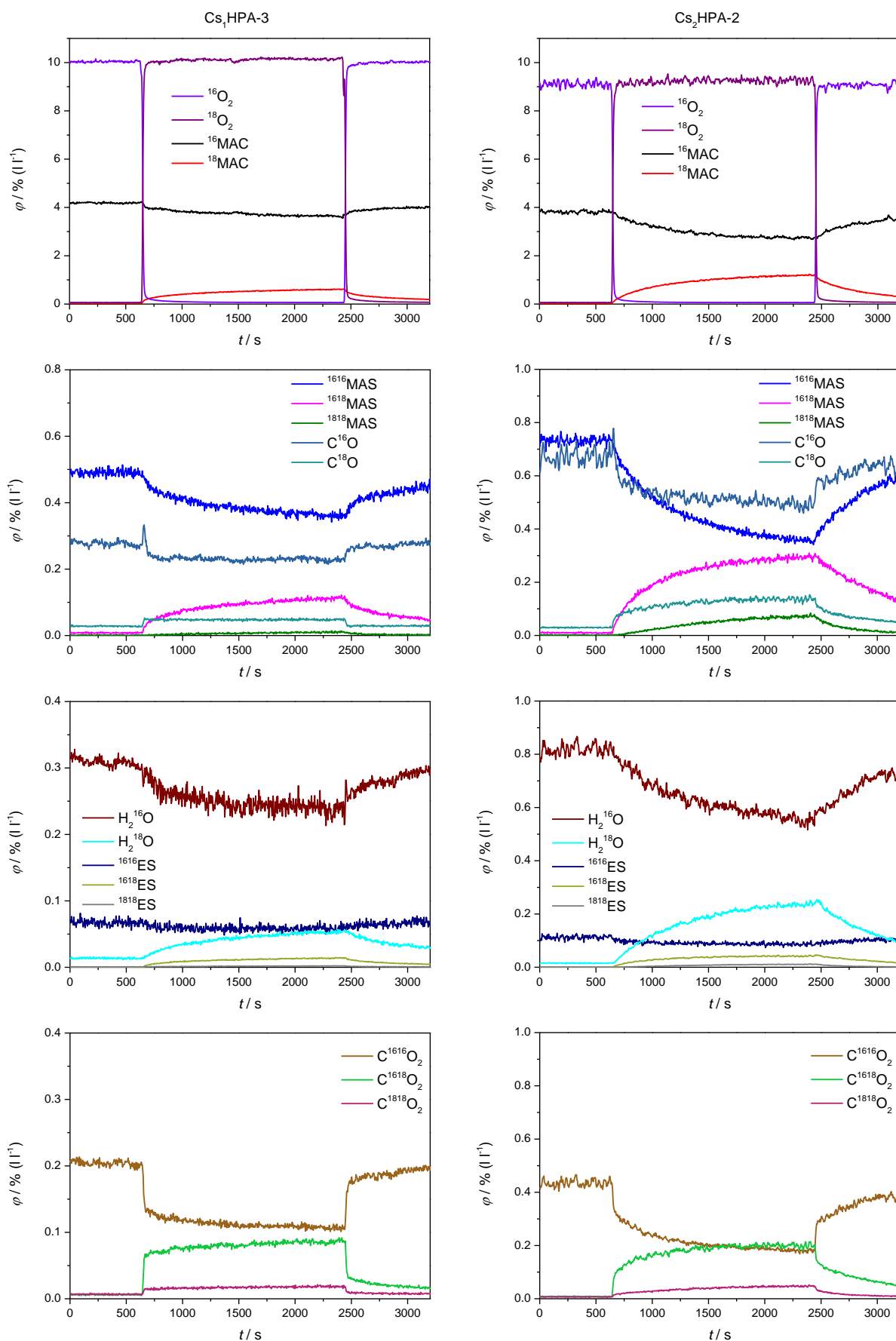
**Abb. 8-43:** Volumenanteile der Komponenten in Abhängigkeit der Zeit der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen ohne Wasserzusatz in der Gasphase bei 150 °C Reaktortemperatur an 100 mg  $\text{Cs}_1\text{HPA-3}$ . (Feed: 5,0 % (I I<sup>-1</sup>) MAC; 10,7 % (I I<sup>-1</sup>)  $\text{O}_2$ )



**Abb. 8-44:** Volumenanteile der Komponenten in Abhängigkeit der Zeit der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen ohne Wasserzusatz in der Gasphase bei 150 °C Reaktortemperatur an 100 mg  $\text{Cs}_2\text{HPA-2}$ . (Feed: 5,0 % (I I<sup>-1</sup>) MAC; 10,6 % (I I<sup>-1</sup>)  $\text{O}_2$ )

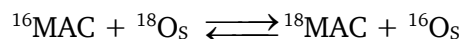
In **Abb. 8-45** sind exemplarisch bei einer Reaktortemperatur von 335 °C die Konzentrationsverläufe der markierten und nichtmarkierten Komponenten im Verlauf einer  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messung aufgezeigt. Es kann sowohl eine Bildung von einfach als auch zweifach markierten Produkten festgestellt werden. Des Weiteren wird  $^{18}\text{O}$ -markiertes MAC in der  $^{18}\text{O}_2$ -Phase detektiert.





**Abb. 8-45:** Volumenanteile der Komponenten in Abhängigkeit der Zeit der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen ohne Wasserzusatz in der Gasphase bei 335 °C Reaktortemperatur an 100 mg  $\text{Cs}_1\text{HPA-3}$  (links);  $\text{Cs}_2\text{HPA-2}$  (rechts).

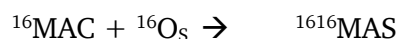
Die MAC-Konzentrationsverläufe bei allen gemessenen Reaktionstemperaturen (siehe **Abb. 8-45** und **Anhang 11.9.1**) zeigen, dass an beiden HPAs  $^{18}\text{O}$ -markiertes MAC gebildet wird. Somit tauscht MAC seinen Carbonylsauerstoff mit dem Sauerstoff aus dem Katalysator bzw. dessen Oberfläche aus (**Gleichung 8-3**). In der Gasphase, sprich ohne Katalysatorbeteiligung, findet dieser Austausch nicht statt. Dies konnte über die Blindmessung (vgl. **Abb. 8-42**) ausgeschlossen werden.



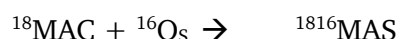
**Gleichung 8-3**

mit  $\text{O}_s$ : Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche bzw. oxidiertes Aktivzentrum

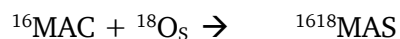
Daraus folgt, dass sich unter Reaktionsbedingungen am HPA-Katalysator sämtliche einfach und doppelt markierten Produkte bilden können, was hier auch an beiden HPAs detektiert wird. Es finden an beiden Modellkatalysatoren somit die im Folgenden aufgeführten Reaktionen, **Gleichung 8-4** bis **Gleichung 8-7**, zur MAS statt. Außerdem treten im Weiteren sämtliche daraus folgende Totaloxidations- und Nebenreaktionen, mit den unterschiedlichen Markierungen, auf.



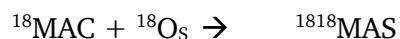
**Gleichung 8-4**



**Gleichung 8-5**

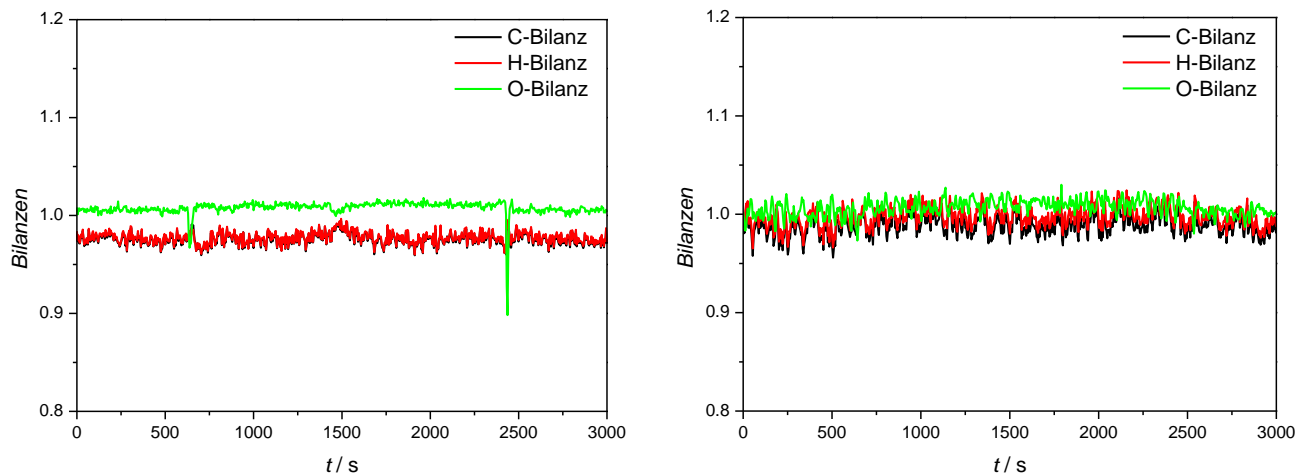


**Gleichung 8-6**



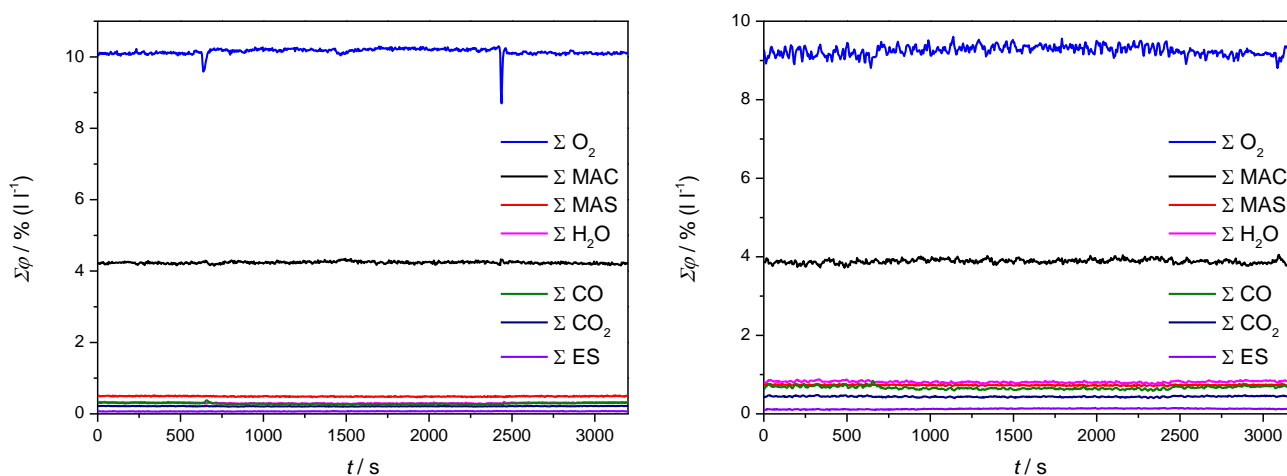
**Gleichung 8-7**

In **Abb. 8-46** sind exemplarisch für die  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen ohne Wasserzusatz im Feed für beide Katalysatorzusammensetzungen die C-, H- und O-Bilanzen der Messung bei 335 °C Reaktortemperatur abgebildet. Bei beiden Messungen ist ersichtlich, dass sowohl in der  $^{16}\text{O}_2$ -Phase als auch in der  $^{18}\text{O}_2$ -Phase die Bilanzen nahezu bei 100 % liegen. Dadurch kann gezeigt werden, dass die Matrix sowohl alle  $^{18}\text{O}$ -markierten als auch unmarkierten Komponenten abdeckt und sämtliche markierten und unmarkierten Komponenten erfasst werden.



**Abb. 8-46:** C-, H- und O-Bilanzen in Abhängigkeit der Zeit der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA-Messungen ohne Wasserzusatz in der Gasphase bei 335 °C Reaktortemperatur an 100 mg Cs<sub>1</sub>HPA-3 (links) bzw. Cs<sub>2</sub>HPA-2 (rechts).

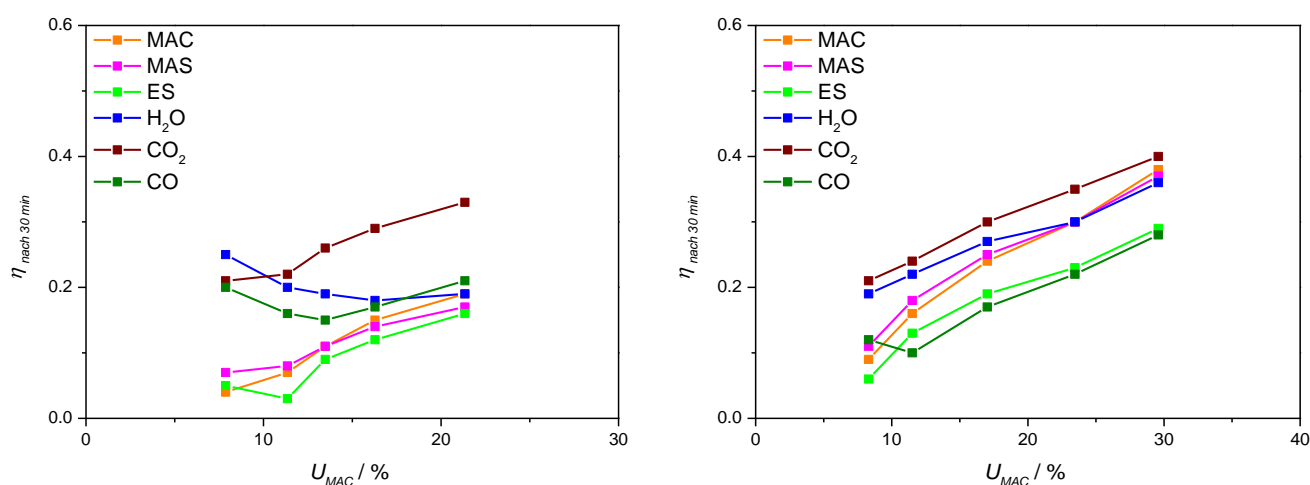
Die Diagramme in **Abb. 8-47** zeigen die Summen der verschiedenen relevanten Komponenten aus der vorstehend genannten Messung vor, während und nach dem Sprung. Bei beiden Messungen ist ersichtlich, dass die Summen der Komponenten konstant bleiben. Es herrscht somit ein globaler stationärer Zustand über das SSITKA-Experiment hinweg.



**Abb. 8-47:** Summen der Komponenten in Abhängigkeit der Zeit der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA-Messungen ohne Wasserzusatz in der Gasphase bei 335 °C Reaktortemperatur an 100 mg Cs<sub>1</sub>HPA-3 (links) bzw. Cs<sub>2</sub>HPA-2 (rechts).

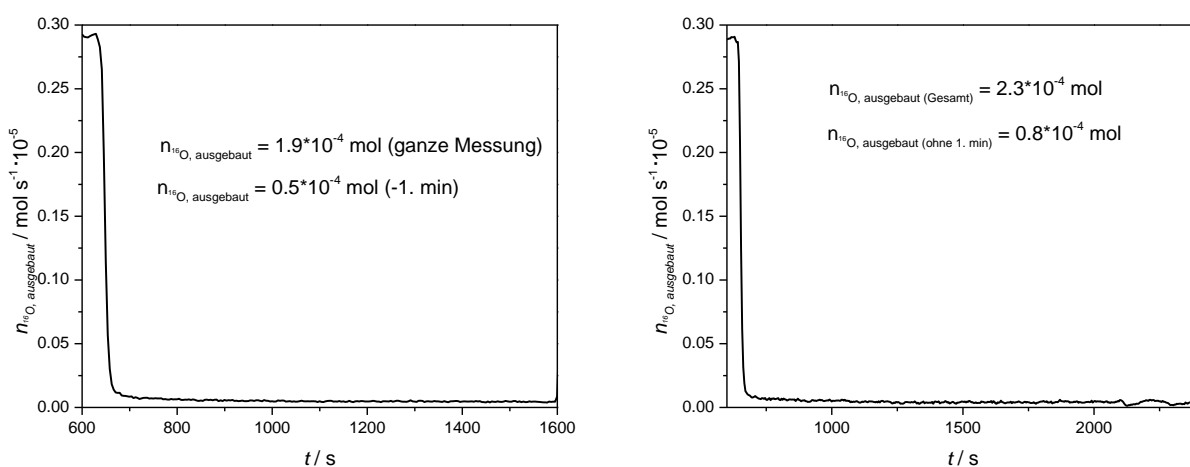
In **Abb. 8-48** werden nachstehend die Markierungsgrade nach 30 min der relevanten Komponenten gegen den stationär erreichten Umsatz bei den unterschiedlichen Temperaturen gezeigt. Es ist hier eine Tendenz zum steigenden Markierungsgrad der Edukte und Produkte mit steigendem Umsatz zu erkennen. Das CO neigt bei niedrigen Umsätzen (< 15 %) zu erhöhten Markierungsgraden, dies kann jedoch am hohen CO-Signal im Untergrund, welches durch Anlagen Undichtigkeiten von N<sub>2</sub> aus der Luft verursacht wird, liegen. Für die Cs<sub>1</sub>HPA ist der Markierungsverlauf des Wassers und der ES

auffällig, dieser fällt erst und stagniert bzw. steigt dann wieder. Ob dieser Verlauf ebenfalls durch ein Untergrundrauschen des Wassers hervorgerufen wird, kann nicht zweifelsfrei festgestellt werden.



**Abb. 8-48:** Markierungsgrade nach 30 min gegen den Umsatz der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen ohne Wasserzusatz in der Gasphase  $\text{Cs}_1\text{HPA-3}$  (links);  $\text{Cs}_2\text{HPA-2}$  (rechts).

Sowohl in den Leerrohrmessungen als auch anhand der Messungen bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  an den Katalysatoren ist zu sehen, dass auf Grund der Verweilzeit der Anlage innerhalb der ersten Minute nach dem Umschalten auf  $^{18}\text{O}_2$  noch Reste an  $^{16}\text{O}_2$  detektiert werden (vgl. **Abb. 8-49**). Dieses Verhalten ist anlagenbedingt und deshalb wurde die ausgebaute Sauerstoffmenge für alle SSITKA-Messreihen zum einen über die komplette  $^{18}\text{O}_2$ -Phase und zum anderen korrigiert ohne Berücksichtigung der ersten Minute der  $^{18}\text{O}_2$  Phase ( $^{16}\text{O}_2$ -Rest in der Anlage) errechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen für die  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messreihe ohne Wasser sind **Tabelle 8-4** zu entnehmen.

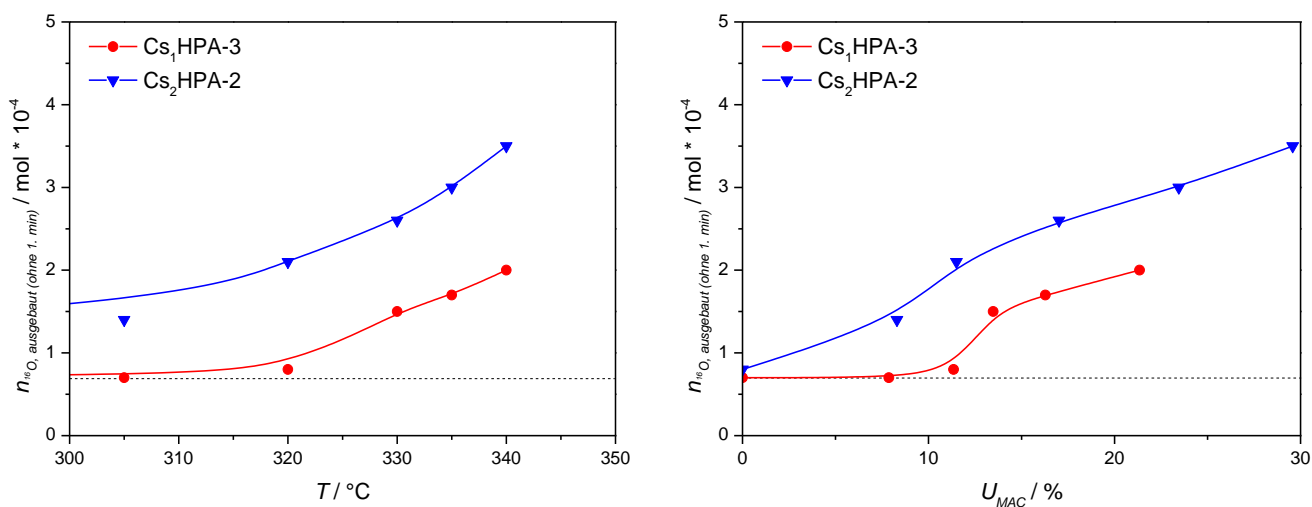


**Abb. 8-49:**  $n_{^{16}\text{O}}$  während der  $^{18}\text{O}_2$ -Phase, Leerrohrmessung bei  $335\text{ }^\circ\text{C}$  (links), Messung an  $\text{Cs}_2\text{HPA-2}$  bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (rechts) Reaktortemperatur.

**Tabelle 8-4:** Korrigierte und nicht korrigierte ausgebaute Sauerstoffmenge der beiden Modell-HPAs (100 mg) während der 30 minütigen  $^{18}\text{O}_2$ -Phase mit den dazugehörigen Reaktortemperaturen.

Katalysator	Cs <sub>1</sub> HPA-3	Cs <sub>1</sub> HPA-3	Cs <sub>2</sub> HPA-2	Cs <sub>2</sub> HPA-2
T/°C	$n^{16}\text{O}_{\text{ausgebaut (gesamt)}} / \text{mol} \cdot 10^{-4}$	$n^{16}\text{O}_{\text{ausgebaut (ohne 1. min)}} / \text{mol} \cdot 10^{-4}$	$n^{16}\text{O}_{\text{ausgebaut (gesamt)}} / \text{mol} \cdot 10^{-4}$	$n^{16}\text{O}_{\text{ausgebaut (ohne 1. min)}} / \text{mol} \cdot 10^{-4}$
150	2,2	0,7	2,3	0,8
305	2,6	0,7	2,8	1,4
320	2,4	0,8	3,7	2,1
330	2,9	1,5	4,0	2,6
335	2,9	1,7	4,4	3,0
340	3,5	2,0	4,9	3,5

Zur Veranschaulichung sind in **Abb. 8-50** die korrigierten (ohne die erste Minute berechneten) ausgebauten Sauerstoffmengen in Abhängigkeit der Temperatur und gegen den jeweiligen Umsatz aufgetragen. Ohne Umsatz bzw. bei 150 °C Reaktortemperatur lässt sich der Wert errechnen der durch die Untergrundsignale verursacht wird, dieser ist als gestichelte Linie in **Abb. 8-50** mit eingezeichnet. Die Zunahme des Sauerstoffausbaus mit der Temperatur und dem Umsatz an MAC ist ersichtlich. Die ausgebauten Sauerstoffmengen bei diesen Messungen, an 100 mg HPA mit 30 minütiger  $^{18}\text{O}_2$ -Phase, bewegen sich für die Cs<sub>1</sub>HPA im Bereich von 0,1 bis 0,2 mmol und für die Cs<sub>2</sub>HPA im Bereich von 0,1 bis 0,4 mmol. Da 100 mg der Modell-HPAs (ohne Kristallwasser) 2 mmol Sauerstoff enthalten entspricht dies 5-20 % ihres Sauerstoffanteils. Aus der Cs<sub>1</sub>HPA wird demzufolge weniger Sauerstoff ausgebaut als aus der Cs<sub>2</sub>HPA. Es könnte sein, dass der höhere Anteil an konstitutionellem Wasser bei nicht zusätzlich vorhandenem Wasserdampf den Ein- und Ausbau von Gasphasensauerstoff erleichtert.



**Abb. 8-50:** Korrigierte ausgebaute Sauerstoffmengen nach 30 min aus der  $^{18}\text{O}_2$ -Dosierungsphase der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA ohne Wasser an 100 mg Cs<sub>1</sub>HPA-3 und Cs<sub>2</sub>HPA-2 gegen die Reaktortemperatur (**links**) und gegen den Umsatz (**rechts**). (gestichelte Linie: Untergrundwert)

Die in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse werden im Zusammenhang mit den Resultaten aus den  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen mit Wasserzusatz in der Gasphase in **Abschnitt 8.5.3** weiter betrachtet und diskutiert.

### 8.5.2 $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit Wasserzusatz in der Gasphase

Die Messungen der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messreihe mit Wasserzusatz in der Gasphase fanden analog der Messreihe ohne Wasser bei 150 °C und fünf Reaktionstemperaturen im Bereich von 275 bis 335 °C statt. Die jeweiligen Temperaturen und die Kennzahlen aus den davor erfolgtem stationären Experimenten an den zwei Modellkatalysatoren Cs1HPA-2 und Cs2HPA-1 sind in **Tabelle 8-5** und **Tabelle 8-6** aufgeführt. Bei diesen Versuchsreihen wurden andere Katalysatorchargen als bei den Versuchen ohne Wasser verwendet. Da die Performance, wie in **Abschnitt 7.2** zu sehen, annähernd vergleichbar ist, können die Messreihen jedoch miteinander verglichen werden.

**Tabelle 8-5:** Reaktortemperaturen und die dazugehörigen Kennzahlen  $U$ ,  $S$  und  $A$  aus der stationären Phase vor der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messung mit Wasserzusatz in der Gasphase an 100 mg Cs1HPA-2. (Feed: 4,7 % (l l<sup>-1</sup>) MAC; 7,7 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O; 10,8 % (l l<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>)

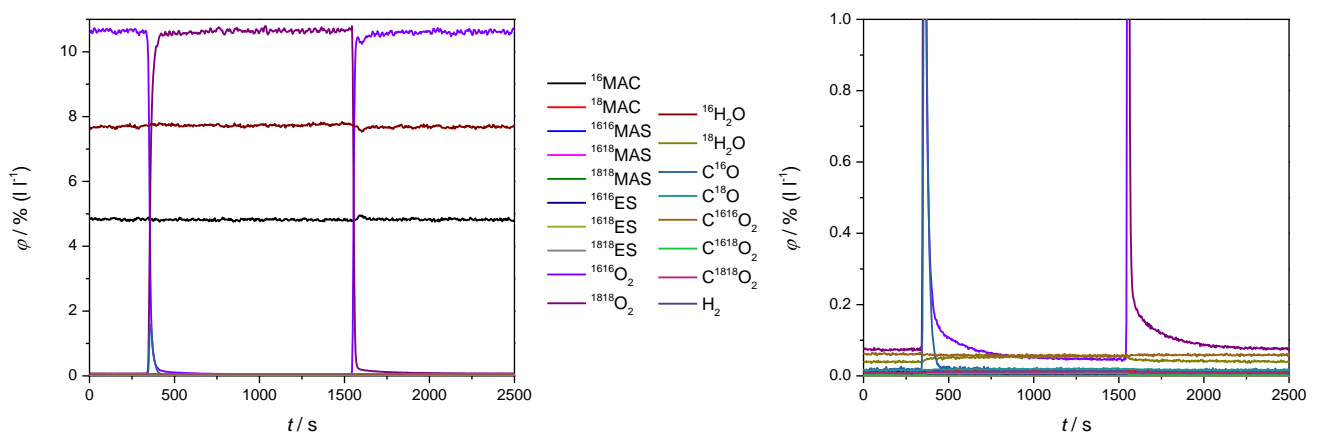
T/°C	$U_{MAC}/\%$	$S_{MAS}/\%$	$S_{ES}/\%$	$S_{CO_2}/\%$	$A_{MAS}/\%$
150	0	-	-	-	-
275	4,2	91,0	4,2	4,8	3,8
290	7,0	92,0	4,4	3,5	6,5
305	11,2	91,4	4,9	3,7	10,2
320	17,5	89,8	5,9	4,3	15,7
335	24,5	83,8	9,8	6,4	20,5

**Tabelle 8-6:** Reaktortemperaturen und die dazugehörigen Kennzahlen  $U$ ,  $S$  und  $A$  aus der stationären Phase vor der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messung mit Wasserzusatz in der Gasphase an 100 mg Cs2HPA-1. (Feed: 4,7 % (l l<sup>-1</sup>) MAC; 7,4 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O; 10,7 % (l l<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>)

T/°C	$U_{MAC}/\%$	$S_{MAS}/\%$	$S_{ES}/\%$	$S_{CO_2}/\%$	$A_{MAS}/\%$
150	0	-	-	-	-
275	6,0	86,1	6,7	7,2	5,1
280	6,7	86,6	7,7	5,7	5,8
290	9,7	83,4	9,0	7,6	8,1
305	16,2	76,1	11,7	12,2	12,2
320	26,8	62,1	16,2	21,7	16,6

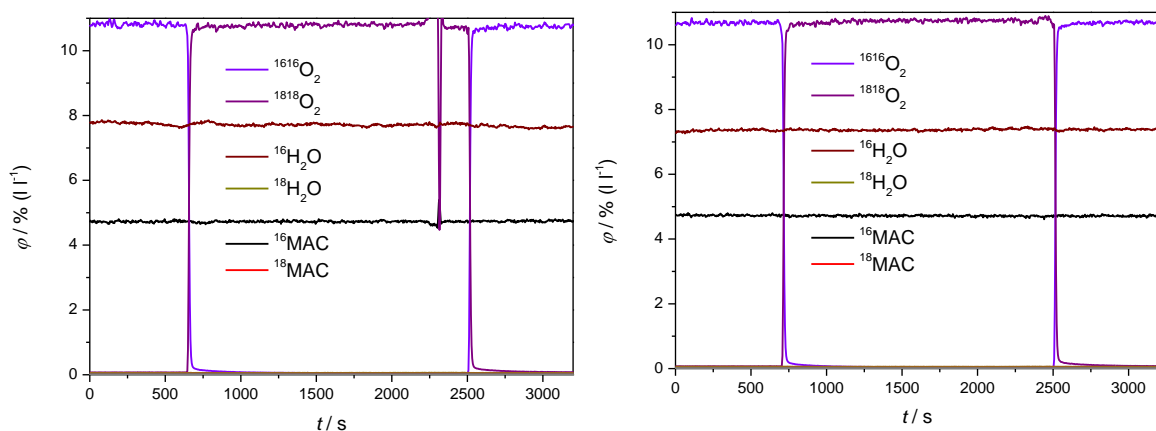
Exemplarisch für die durchgeführten Blindmessungen ist die Leerrohrmessung bei 335 °C in **Abb. 8-51** dargestellt. Es findet wie auch schon bei den Messungen ohne Wasserzusatz in der Gasphase (vgl. **Abb. 8-42**) keine Reaktion bzw. Austausch von Sauerstoff in der Gasphase im relevanten Temperaturbereich statt. Der  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ -Sprung verläuft auch mit Wasserzusatz in der Gasphase innerhalb von 60-90 s.

Das Untergrundsignal der Komponente  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ist in der Phase der  $^{18}\text{O}_2$ -Dosierung um bis zu 150 ppm erhöht. Dieses Phänomen tritt bei allen Temperaturen auf und ist somit kein Gasphasenphänomen sondern eine geringfügige Abweichung bedingt durch die Messmatrix.



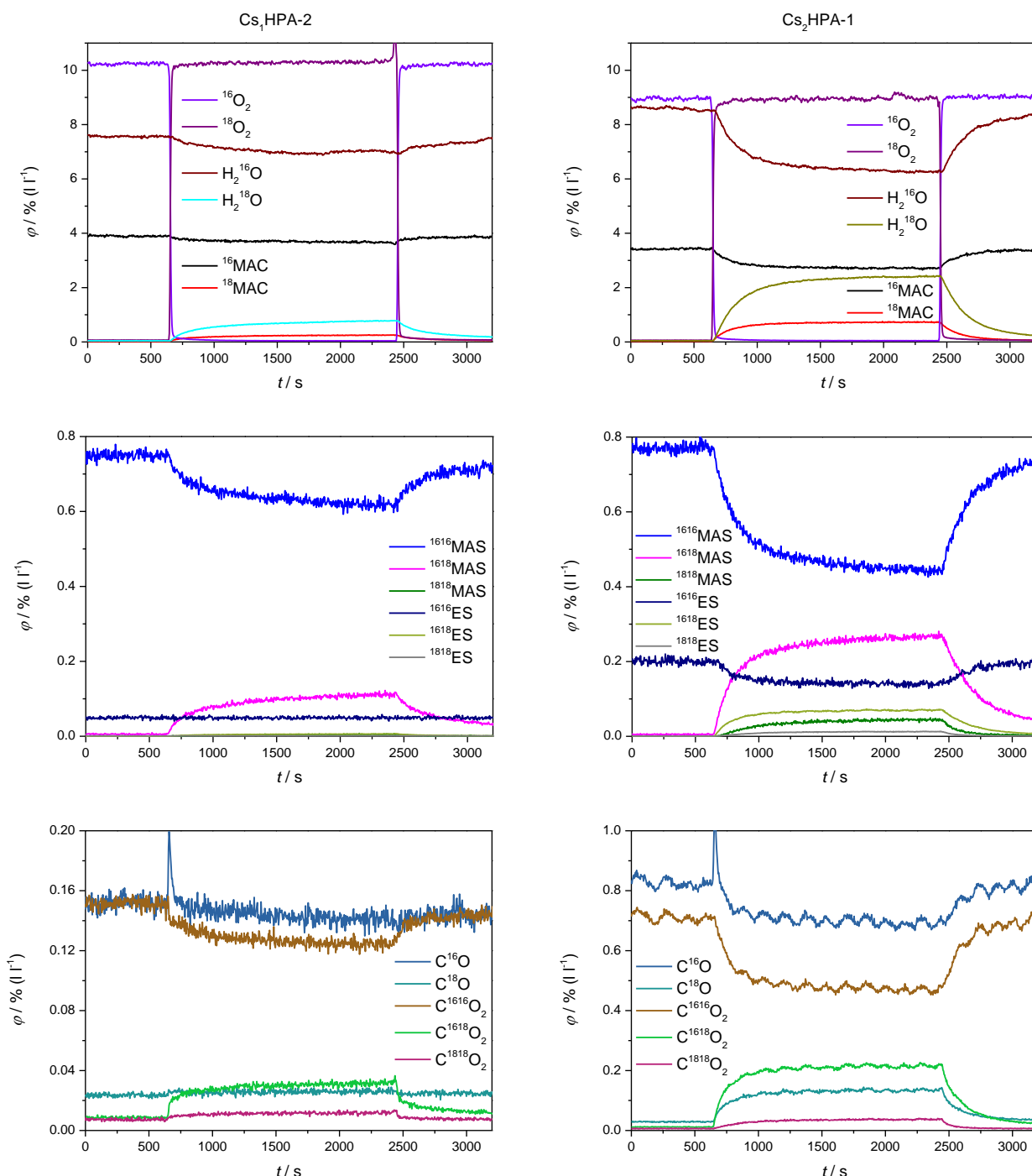
**Abb. 8-51:** Leerrohrmessung zu den  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen mit Wasserzusatz in der Gasphase bei 335 °C Reaktortemperatur.

Die Messungen bei 150 °C Reaktortemperatur an beiden HPA-Katalysatoren (**Abb. 8-52**) zeigen keine Unterschiede zu den Leerrohrmessungen. Im Rahmen der Messgenauigkeit tritt keine Reaktion oder Sauerstofftausch auf. Die  $^{18}\text{O}_2$ -Konzentrationsschwankung bei  $\sim 2250$  s in **Abb. 8-52 links oben** ist auf eine Schwankung des MFCs zurückzuführen und wird nicht weiter berücksichtigt.



**Abb. 8-52:** Volumenanteile der Komponenten während der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen ohne Wasserzusatz in der Gasphase bei 150 °C Reaktortemperatur an 100 mg  $\text{Cs}_1\text{HPA-2}$  (**links**) und  $\text{Cs}_2\text{HPA-1}$  (**rechts**). (Feed: 4,7 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) MAC; 7,7 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$ ; 10,8 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{O}_2$  (**links**) und 4,7 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) MAC; 7,4 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$ ; 10,7 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{O}_2$  (**rechts**))

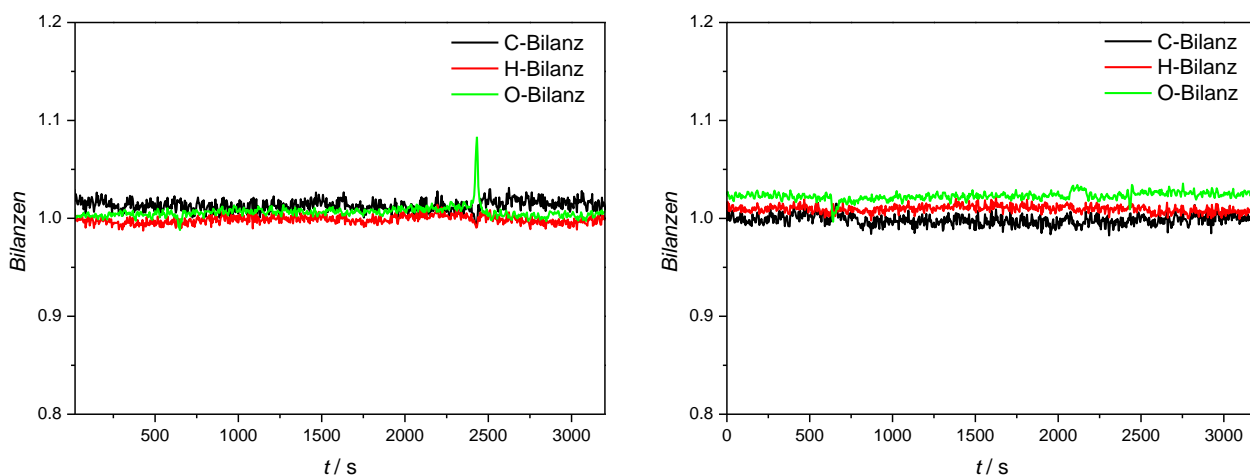
Exemplarisch sind für 320 °C Reaktortemperatur in **Abb. 8-53** die Konzentrationsverläufe der verschiedenen  $^{18}\text{O}$ -markierten und -nichtmarkierten Substanzen dargestellt. Wie bereits bei den  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Experimenten ohne Wasserzusatz in der Gasphase beobachtet wurde, wird auch in diesem Fall die Bildung aller möglichen einfach und zweifach markierten Komponenten beobachtet.



**Abb. 8-53:** Volumenanteile der Komponenten während der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen ohne Wasserzusatz in der Gasphase bei 320 °C Reaktortemperatur an 100 mg  $\text{Cs}_1\text{HPA-2}$  (links);  $\text{Cs}_2\text{HPA-1}$  (rechts). (Feed: 4,7 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) MAC; 7,7 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$ ; 10,8 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{O}_2$  (links) und 4,7 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) MAC; 7,4 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$ ; 10,7 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{O}_2$  (rechts))

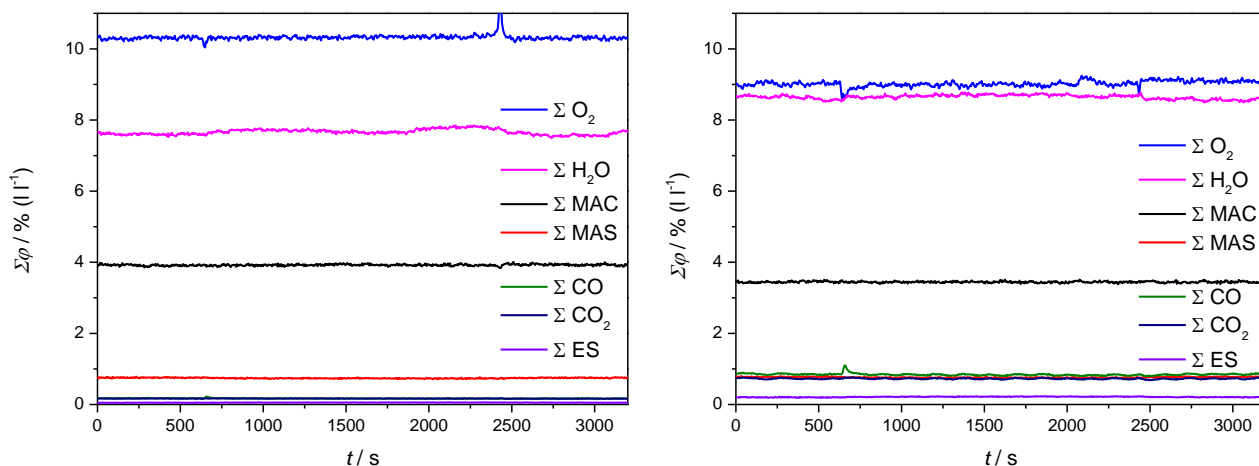


Die Bilanzen der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen mit Wasserzusatz liegen bei allen Reaktortemperaturen bei  $\sim 100\%$ . Es werden somit alle Produkte erfasst. Die Bilanzen bei einer Reaktortemperatur von  $320^\circ\text{C}$  sind beispielhaft in **Abb. 8-54** abgebildet.



**Abb. 8-54:** C-, H- und O-Bilanzen während der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen mit Wasserzusatz in der Gasphase bei  $320^\circ\text{C}$  Reaktortemperatur an  $100\text{ mg Cs}_1\text{HPA-2}$  (links);  $\text{Cs}_2\text{HPA-1}$  (rechts).

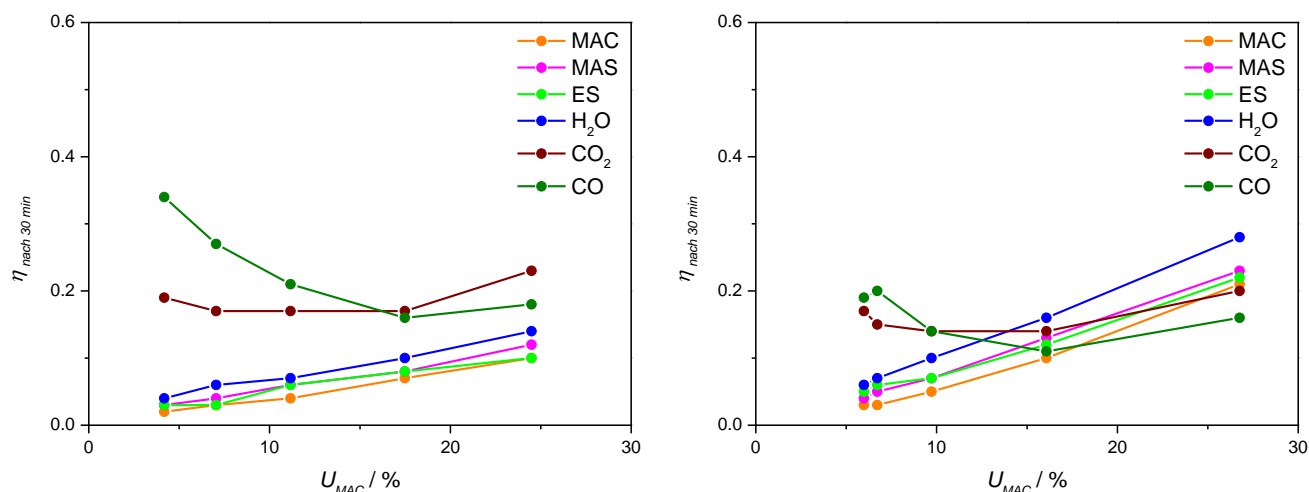
Zur Veranschaulichung und Verifizierung der globalen Stationarität sind in **Abb. 8-55** exemplarisch bei  $320^\circ\text{C}$  Reaktortemperatur die jeweiligen Summen der Volumenanteile zu den einzelnen Isotopologen der jeweiligen Komponente abgebildet.



**Abb. 8-55:** Summen der Komponenten während der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen mit Wasserzusatz in der Gasphase bei  $320^\circ\text{C}$  Reaktortemperatur an  $100\text{ mg Cs}_1\text{HPA-2}$  (links);  $\text{Cs}_2\text{HPA-1}$  (rechts).

Der Markierungsgrad der Komponenten MAC, MAS, ES und  $\text{H}_2\text{O}$  steigt bei der SSITKA mit Wasserzusatz zur Gasphase, wie bereits bei den SSITKA ohne Wasserzusatz, mit dem Umsatz an MAC an. Der Markierungsgrad der Totaloxidaionsprodukte CO und  $\text{CO}_2$  steigt nicht analog zu den voranstehend genannten Komponenten. Der Markierungsgrad des CO scheint bei den Versuchen an

der Cs<sub>1</sub>HPA sogar mit dem Umsatz abzunehmen. Dieses Phänomen wurde auch bei den SSITKA ohne Wasserzusatz festgestellt, wobei die Werte unterhalb von 10 % Umsatz und speziell der Komponente CO aus unter **Abschnitt 8.5.1** genannten Gründen mit Vorsicht betrachtet werden müssen.



**Abb. 8-56:** Markierungsgrade nach 30 min gegen den Umsatz der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA-Messungen mit Wasserzusatz in der Gasphase an 100 mg Cs<sub>1</sub>HPA-2 (**links**); Cs<sub>2</sub>HPA-1 (**rechts**).

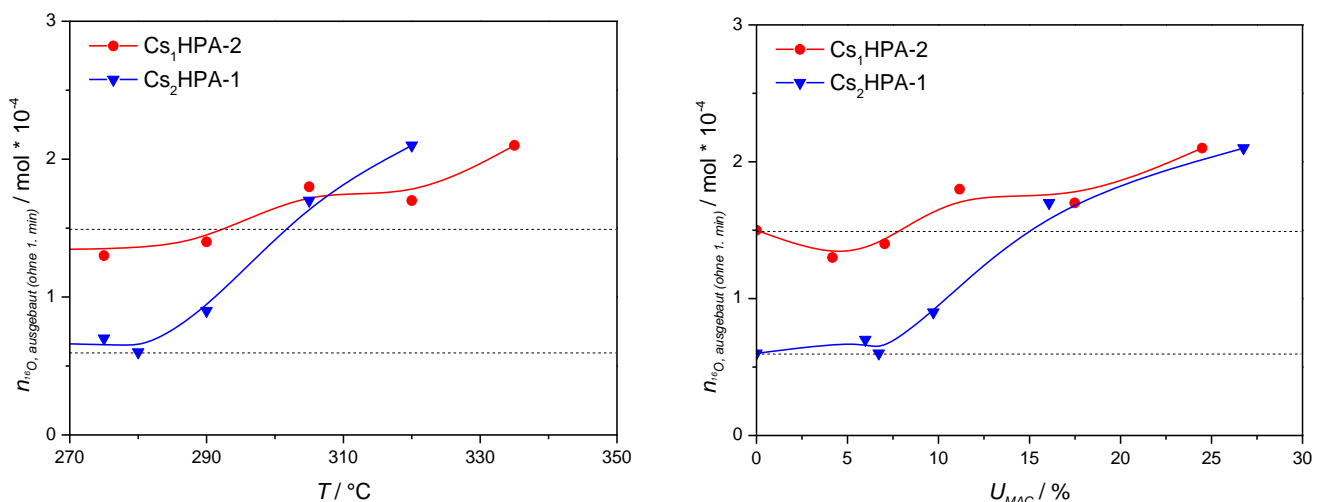
Wie bereits im vorstehenden Abschnitt erläutert, wird die ausgebaute Sauerstoffmenge zum einen über die gesamte <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Phase und zum anderen ohne Berücksichtigung der ersten Minute (<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-Rest in der Anlage) berechnet, wobei die zweit genannte Berechnungsmethode als genauer betrachtet werden kann. In **Tabelle 8-7** sind die auf beide Arten berechneten Mengen an ausgebautem Sauerstoff für die beiden Modellkatalysatoren angegeben. Die Werte in Klammern sind tendenziell zu hoch weil in den <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Phasen dieser Messungen ein Sauerstoffpuls aufgetreten ist.

**Tabelle 8-7:** Korrigierte und nicht korrigierte ausgebaute Sauerstoffmenge der beiden Modell-HPAs (100 mg) während der 30 minütigen <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Phase mit den dazugehörigen Reaktortemperaturen.

Katalysator	Cs <sub>1</sub> HPA-2	Cs <sub>1</sub> HPA-2	Cs <sub>2</sub> HPA-1	Cs <sub>2</sub> HPA-1
T/°C	$n^{16}O_{\text{ausgebaut (gesamt)}}$ / mol · 10 <sup>-4</sup>	$n^{16}O_{\text{ausgebaut (ohne 1. min)}}$ / mol · 10 <sup>-4</sup>	$n^{16}O_{\text{ausgebaut (gesamt)}}$ / mol · 10 <sup>-4</sup>	$n^{16}O_{\text{ausgebaut (ohne 1. min)}}$ / mol · 10 <sup>-4</sup>
150	(3,2)	(1,5)	2,3	0,6
275	2,9	1,3	2,2	0,7
280	-	-	2,2	0,6
290	3,1	1,4	2,5	0,9
305	(3,5)	(1,8)	3,2	1,7
320	3,3	1,7	3,7	2,1
335	3,8	2,1	-	-

Die berechneten Werte der ausgebauten Sauerstoffmenge ohne Berücksichtigung der ersten Minute nach dem Sauerstoffaustausch sind in **Abb. 8-57** in Abhängigkeit der Temperatur und des Umsatzes an MAC gezeigt. Auch bei Wasseranwesenheit in der Gasphase scheint der Sauerstoffausbau mit der Temperatur und dem Umsatz an MAC zuzunehmen. Die ausgebauten Sauerstoffmengen bei diesen Messungen liegen für die Cs<sub>1</sub>HPA wiederum im Bereich von 0,1 bis 0,2 mmol und für die Cs<sub>2</sub>HPA im Bereich von 0,06 bis 0,2 mmol. Somit wird innerhalb von 30 min zwischen 3 bis 10 % des in der HPA vorhandenen Sauerstoffs ausgebaut. Der bei der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA ohne Wasser gezeigte Trend, dass die Cs<sub>1</sub>HPA weniger Sauerstoff ausbaut (vgl. **Abb. 8-50**), ist bei Wasseranwesenheit in der Gasphase nicht mehr eindeutig erkennbar.

Die anhand der 150 °C ermittelte Untergrundkonzentration an Sauerstoff liegt sehr nahe an den Werten die sich bei Umsätzen < 10 % ergeben und teilweise sogar darüber. Somit sind diese Werte kritisch zu betrachten.

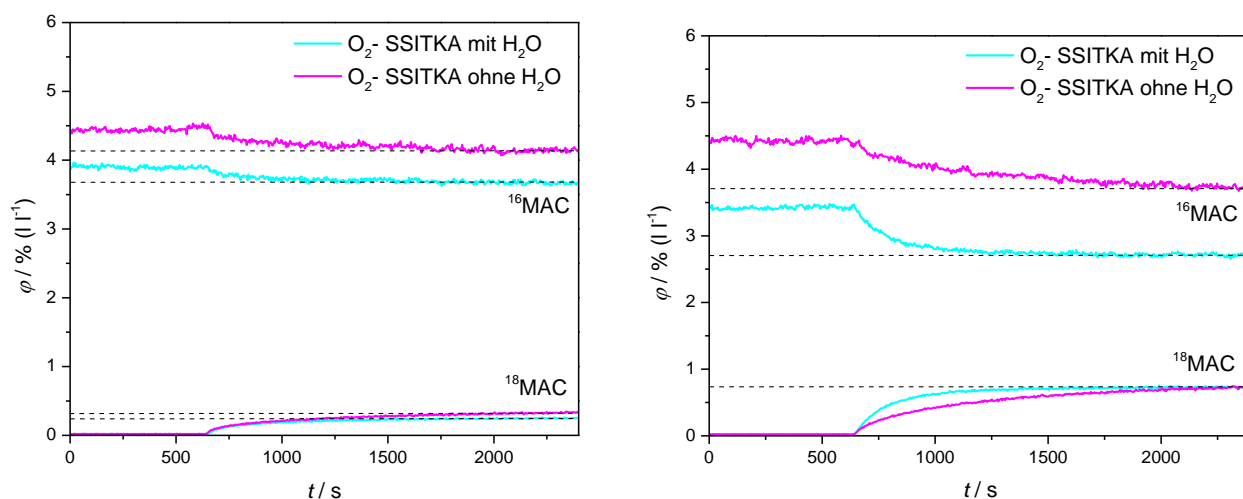


**Abb. 8-57:** Korrigierte ausgebaute Sauerstoffmengen nach 30 min aus der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Dosierungsphase der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA mit Wasserzusatz zur Gasphase an 100 mg Cs<sub>1</sub>HPA-2 und Cs<sub>2</sub>HPA-1 gegen die Reaktortemperatur (**links**) und gegen den Umsatz (**rechts**). (gestrichelte Linie: Untergrundwert)

### 8.5.3 Vergleich und Schlussfolgerungen aus den <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA mit und ohne Wasserzusatz

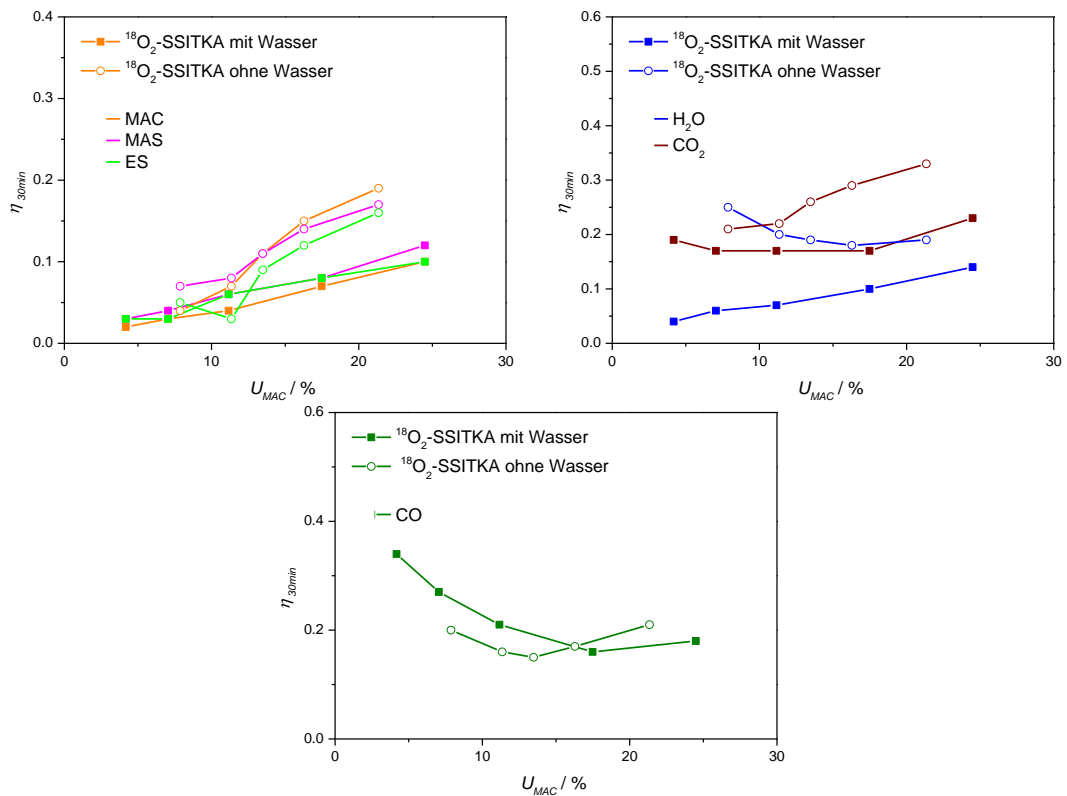
Wie in den beiden voranstehenden Abschnitten gezeigt, wird der Sauerstoff aus der Gasphase mit dem Carbonylsauerstoff des MAC an der HPA getauscht. Dies ist unabhängig von der Wasseranwesenheit in der Gasphase. In beiden Fällen bilden sich jegliche einfach und zweifach markierten Komponenten. In **Abb. 8-58** sind die Konzentrationsverläufe des markierten und unmarkierten MAC vor und während der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Phase abgebildet. Die in **Abb. 8-58** eingefügten gestrichelten Hilfslinien geben den am Ende der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Phase erreichten <sup>18</sup>MAC-Wert wieder. Die Messungen ohne Wasser zeigen bei 320 °C Reaktortemperatur bei beiden HPAs vergleichbare Umsätze an MAC. Bei der Messung mit Wasser im Feed ist der Umsatz bei dieser Reaktortemperatur an der Cs<sub>1</sub>HPA um 6 % höher als bei der Messung

ohne Wasserzusatz und an der Cs<sub>2</sub>HPA um 15 % erhöht. Bemerkenswert sind die Verläufe während der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Phase. Die Konzentrationsverläufe im SSITKA-Experiment mit Wasserzusatz nehmen vor allem an der Cs<sub>2</sub>HPA in der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Phase schneller einen konstanten Wert an als die MAC-Konzentrationen der Messungen ohne Wasser.

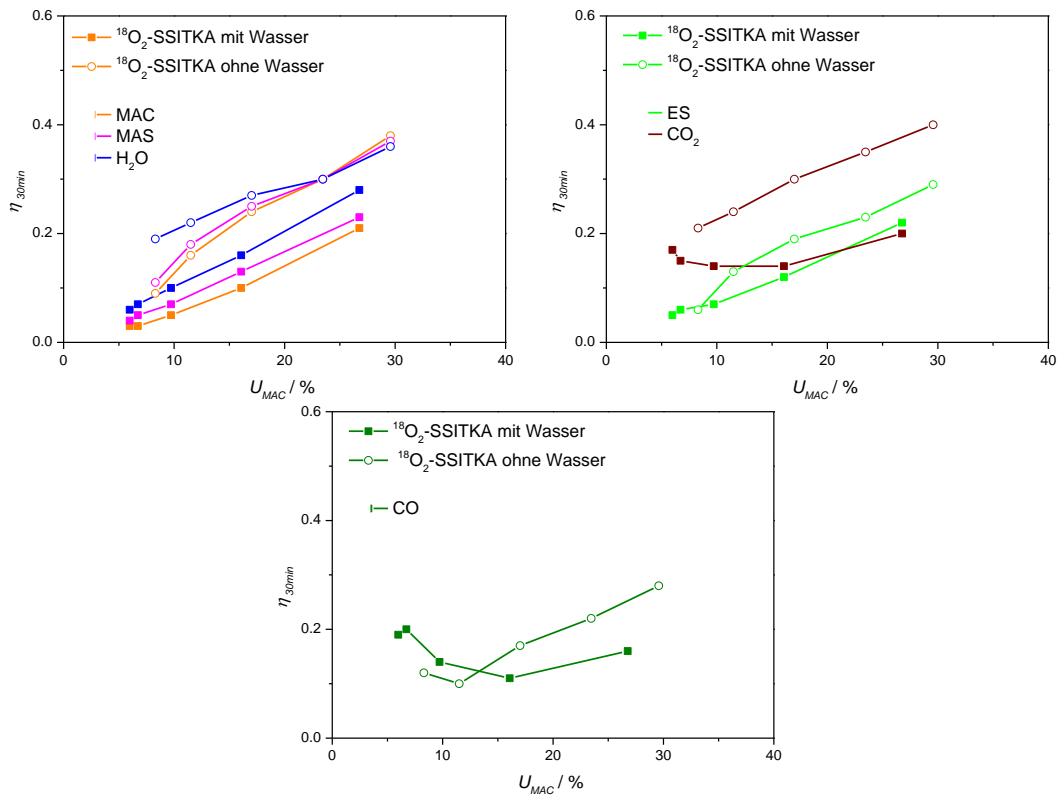


**Abb. 8-58:** MAC-Volumenanteile während der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA-Messungen mit und ohne Wasserzusatz in der Gasphase bei einer Reaktortemperatur von 320 °C an 100 mg Cs<sub>1</sub>HPA-2 (mit H<sub>2</sub>O) und Cs<sub>1</sub>HPA-3 (ohne H<sub>2</sub>O) (**links**) bzw. Cs<sub>2</sub>HPA-1 (mit H<sub>2</sub>O) und Cs<sub>2</sub>HPA-2 (ohne H<sub>2</sub>O) (**rechts**).

Durch eine Gegenüberstellung der Markierungsgrade der beiden Versuchsreihen mit und ohne Wasserzusatz für die Komponenten MAC, MAS, ES, H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> wird bei beiden HPAs ein geringerer Markierungsgrad durch den Zusatz von unmarkiertem Wasser zur Gasphase deutlich (vgl. **Abb. 8-59** und **Abb. 8-60**). Nur CO zeigt für Umsätze kleiner 15 % ein umgekehrtes Verhalten, bei höheren Umsätzen jedoch ebenfalls diesen Trend. Aus diesen Ergebnissen ist die These zu folgern, dass der Sauerstoff aus dem Wasserdampf an den Reaktionen beteiligt ist. Somit erklärt sich der niedrigere Markierungsgrad bei Wasserzusatz zur Gasphase.

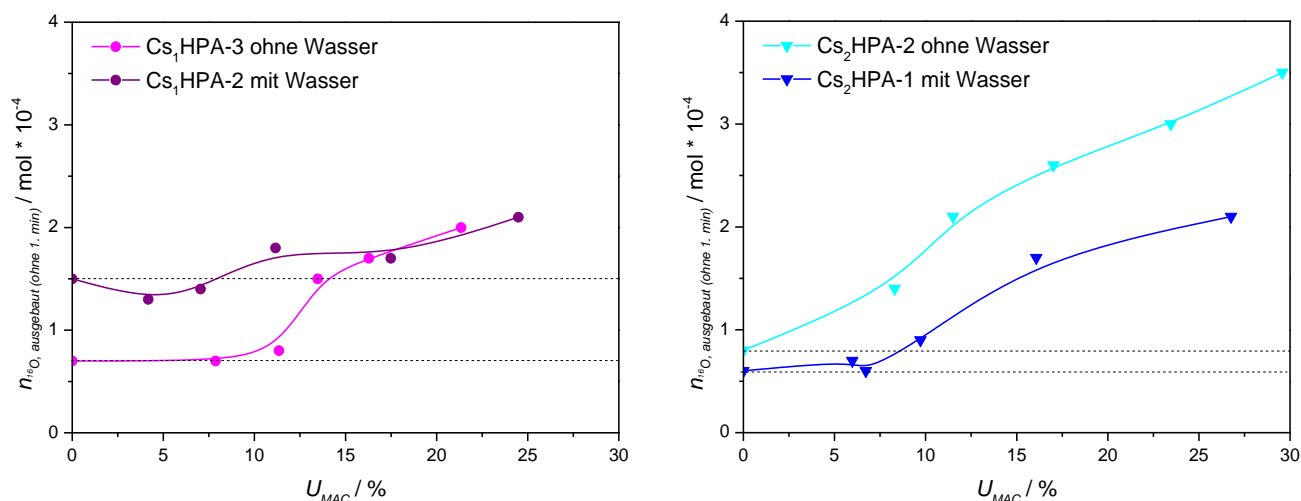


**Abb. 8-59:** Markierungsgrade nach 30 min gegen den Umsatz während der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen an 100 mg  $\text{Cs}_1\text{HPA-2}$  mit Wasserzusatz (gefüllte Symbole) und an  $\text{Cs}_1\text{HPA-3}$  ohne Wasserzusatz (leere Symbole).



**Abb. 8-60:** Markierungsgrade nach 30 min gegen während den Umsatz der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen an 100 mg  $\text{Cs}_2\text{HPA-1}$  mit Wasserzusatz (gefüllte Symbole) und an  $\text{Cs}_2\text{HPA-2}$  ohne Wasserzusatz (leere Symbole).

Die Ergebnisse zur ausgebauten Sauerstoffmenge zeigen für die Cs<sub>1</sub>HPA keine klaren Unterschiede zwischen der Messreihe mit und ohne Wasserzusatz auf. Aus der Cs<sub>2</sub>HPA scheint jedoch bei gleichem Umsatz an MAC ohne Wasserzusatz zur Gasphase mehr Sauerstoff aus dem Katalysator ausgebaut zu werden. Dies steht im Einklang zur postulierten These, dass der Sauerstoff aus dem Wasser eingebaut wird.



**Abb. 8-61:** Korrigierte ausgebaute Sauerstoffmenge nach 30 min aus der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Dosierungsphase gegen den MAC-Umsatz während der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA-Messungen mit und ohne Wasserzusatz in der Gasphase Cs<sub>1</sub>HPA-2 und Cs<sub>1</sub>HPA-3 (**links**); Cs<sub>2</sub>HPA-1 und Cs<sub>2</sub>HPA-2 (**rechts**). (gestrichelte Linie: Untergrundwert)

#### 8.5.4 H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA

Auf Grund der vorstehend beschriebenen Anhaltspunkte für eine Beteiligung des Wassers am Sauerstoffein- und Sauerstoffausbau und somit am Mechanismus, wurde zur weiteren Untersuchung dieses Sachverhalts eine H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Messreihe durchgeführt. Bei dieser Versuchsreihe wurde MAC und unmarkiertes O<sub>2</sub> eingebracht und H<sub>2</sub><sup>16</sup>O durch H<sub>2</sub><sup>18</sup>O sprunghaft gegeneinander ausgetauscht. Neben den SSITKA bei fünf verschiedenen Reaktionstemperaturen wurden drei SSITKA-Messungen bei Temperaturen ohne Reaktion (globaler Umsatz gleich null) durchgeführt. Die Kennzahlen bei den verschiedenen Reaktortemperaturen an den Modellkatalysatoren Cs<sub>1</sub>HPA-2 und Cs<sub>2</sub>HPA-1 sind **Tabelle 8-8** zu entnehmen. Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist zu beachten, dass die Umsätze kleiner 10 % mit einer höheren Messungenauigkeit belastet sind.

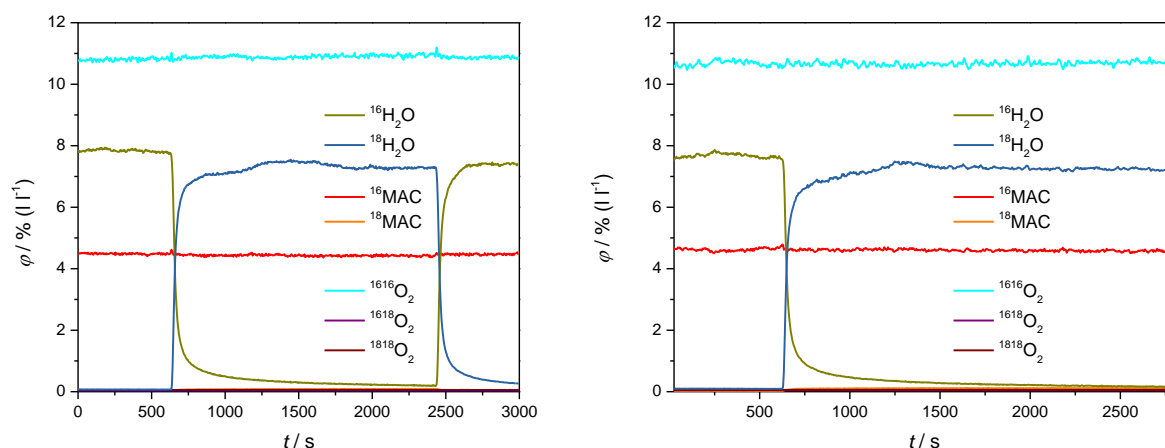
**Tabelle 8-8:** Reaktortemperaturen und die dazugehörigen Kennzahlen  $U$ ,  $S$  und  $A$  aus der stationären Phase vor der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Messung an 100 mg  $\text{Cs}_2\text{HPA-2}$ . (Feed: 4,7 % (l l<sup>-1</sup>) MAC; 7,6 % (l l<sup>-1</sup>)  $\text{H}_2\text{O}$ ; 10,5 % (l l<sup>-1</sup>)  $\text{O}_2$ )

T/°C	$U_{\text{MAC}}/\%$	$S_{\text{MAS}}/\%$	$S_{\text{ES}}/\%$	$S_{\text{CO}_2}/\%$	$A_{\text{MAS}}/\%$
125	0	-	-	-	-
150	0	-	-	-	-
175	0	-	-	-	-
275	8,0	88,4	4,0	7,7	7,0
290	10,5	91,6	4,3	4,1	9,6
305	14,9	91,1	5,1	3,8	13,6
320	20,6	89,4	6,0	4,6	18,4
335	28,3	83,3	9,6	7,1	23,6

**Tabelle 8-9:** Reaktortemperaturen und die dazugehörigen Kennzahlen  $U$ ,  $S$  und  $A$  aus der stationären Phase vor der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Messung an 100 mg  $\text{Cs}_2\text{HPA-1}$ . (Feed: 4,7 % (l l<sup>-1</sup>) MAC; 7,8 % (l l<sup>-1</sup>)  $\text{H}_2\text{O}$ ; 10,5 % (l l<sup>-1</sup>)  $\text{O}_2$ )

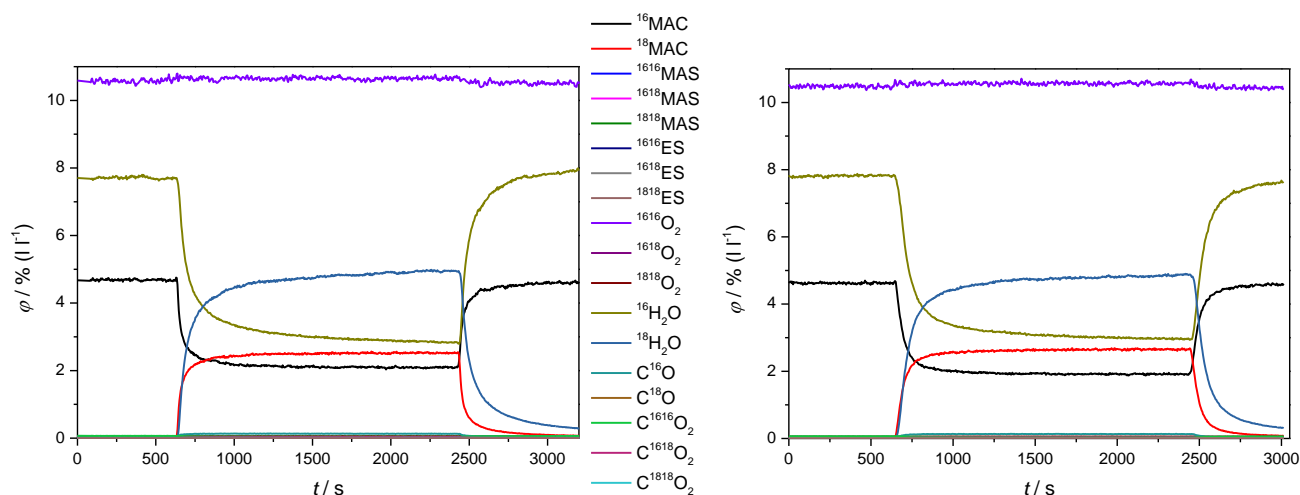
T/°C	$U_{\text{MAC}}/\%$	$S_{\text{MAS}}/\%$	$S_{\text{ES}}/\%$	$S_{\text{CO}_2}/\%$	$A_{\text{MAS}}/\%$
125	0	-	-	-	-
150	0	-	-	-	-
175	0	-	-	-	-
275	3,9	89,4	7,4	3,1	3,5
280	7,2	87,8	7,6	4,6	6,4
290	8,4	85,5	8,9	5,6	7,2
305	15,9	77,2	11,8	11,0	12,3
320	24,1	62,6	15,8	21,6	15,1

Die Leerrohrmessungen bei 150 und 200 °C in **Abb. 8-62** zeigen das MAC-Sauerstoff ohne Katalysator nicht mit dem Sauerstoff des Wassers tauscht. Lediglich kleine  $^{18}\text{MAC}$ -Mengen von 700 ppm bei 150 °C und 1000 ppm bei 200 °C können im Untergrund detektiert werden, dies ist jedoch höchstwahrscheinlich ein Messartefakt auf Grund der komplexen SSITKA-Messmatrix, die zur Auswertung der massenspektrometrischen Analyse und zur Berechnung der bestehenden Volumenanteile angewendet wurde.

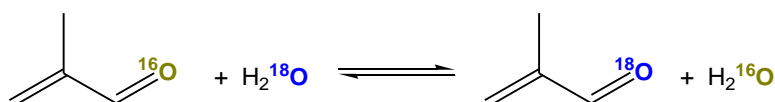


**Abb. 8-62:** Leerrohrmessung zu den  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Messungen bei 150 °C (links), 200 °C Reaktortemperatur (rechts). (Feed: 4,7 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) MAC, 7,8 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$ , 10,5 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ )

Im Folgenden sind in **Abb. 8-63** die Konzentrationsverläufe der beiden Modellkatalysatoren bei einer Reaktortemperatur von 125 °C, also ohne Umsatz bzw. Reaktion, aufgetragen. An beiden HPAs ist deutlich erkennbar, dass sich  $^{18}\text{O}$ -markiertes MAC während der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Phase bildet und trotz der  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ -Abwesenheit im Feedgas weiter  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  detektiert wird. Somit muss MAC an der HPA seinen Sauerstoff mit dem vom Wasser tauschen und das bereits unterhalb von Reaktionstemperaturen (globaler Umsatz gleich null). Es findet eine Austauschreaktion, wie in **Gleichung 8-8** aufgeführt, statt. Wasser adsorbiert hierbei an der HPA-Oberfläche, bildet Hydroxylgruppen aus, welche die Adsorptionsplätze des MAC darstellen. Ein mögliches Intermediat des MAC stellt eine acetalische Spezies, wie in **Abb. 8-64** zu sehen, dar.

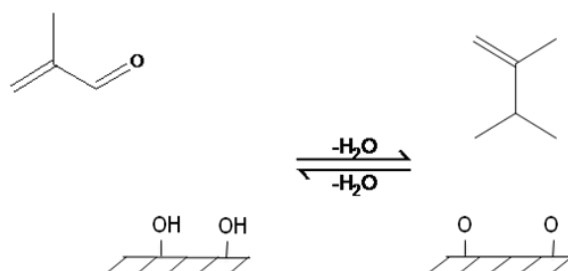


**Abb. 8-63:** Volumenanteile der Komponenten in Abhängigkeit der Zeit der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Messungen bei 125 °C Reaktortemperatur an 100 mg  $\text{Cs}_1\text{HPA-2}$  (links) und  $\text{Cs}_2\text{HPA-1}$  (rechts). (Feed: 4,7 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) MAC, 7,8 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$ , 10,5 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ )



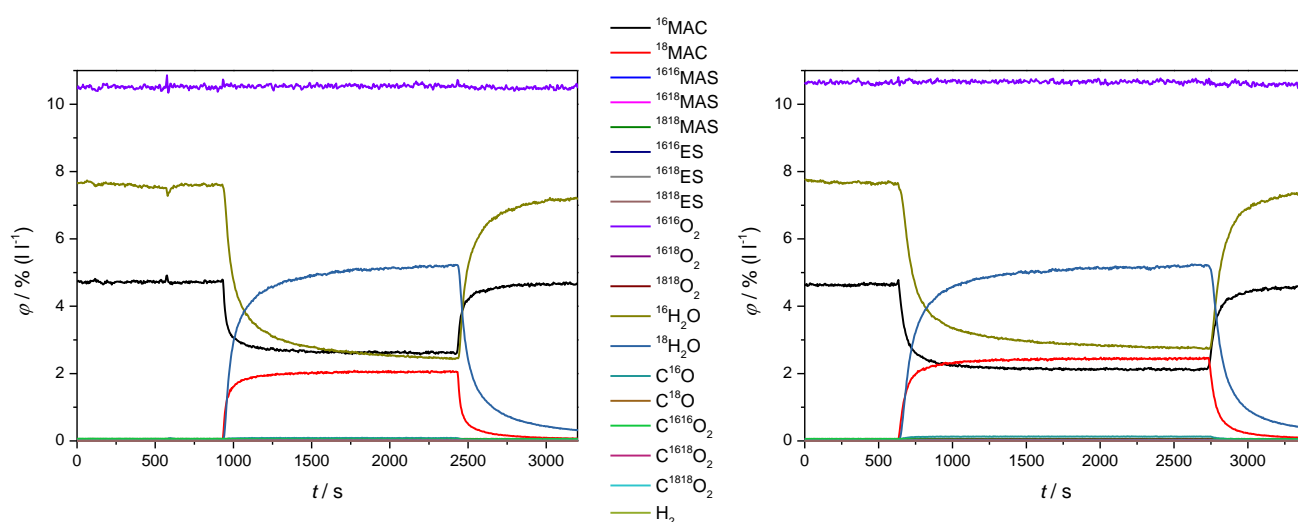
**Gleichung 8-8**



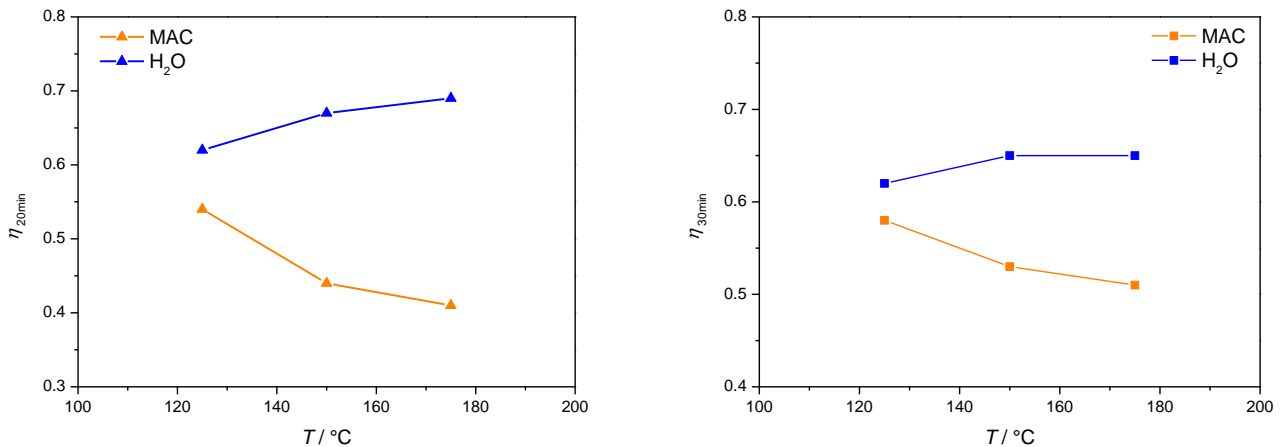


**Abb. 8-64:** Schematische Darstellung des Gleichgewichts zwischen desorbiertem und adsorbiertem MAC an der HPA-Oberfläche mit einer möglichen acetalischen Spezies als Intermediat.

Die Messung bei 150 °C in **Abb. 8-65** zeigt im Vergleich mit der Messung bei 125 °C in **Abb. 8-63** eine geringere Menge an  $^{18}\text{MAC}$ . Dieser Trend kann bei beiden HPA-Katalysatoren im Temperaturbereich von 125-175 °C (noch keine Reaktion) bei allen drei Messungen beobachtet werden. Somit wird der O-Tausch zwischen Wasser und MAC mit zunehmender Temperatur verringert, was auch in den Markierungsgraden der Messungen zu erkennen ist (vgl. **Abb. 8-66**). Am Mischoxidsystem konnte dieser Effekt bei  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA mit ACR am Katalysator ebenfalls beobachtet werden [Endres2009]. Als Ursache wurde hierbei die mit der Temperatur abnehmende OH-Gruppenkonzentration auf der Oberfläche postuliert [Krauß2000]. Da auch am HPA-System nach den hier gewonnenen Erkenntnissen aus der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA OH-Gruppen die Adsorptionsplätze des MAC darstellen, könnte eine Verringerung der Oberflächen-OH-Gruppen mit steigender Temperatur auch in diesen Fall die Erklärung sein.

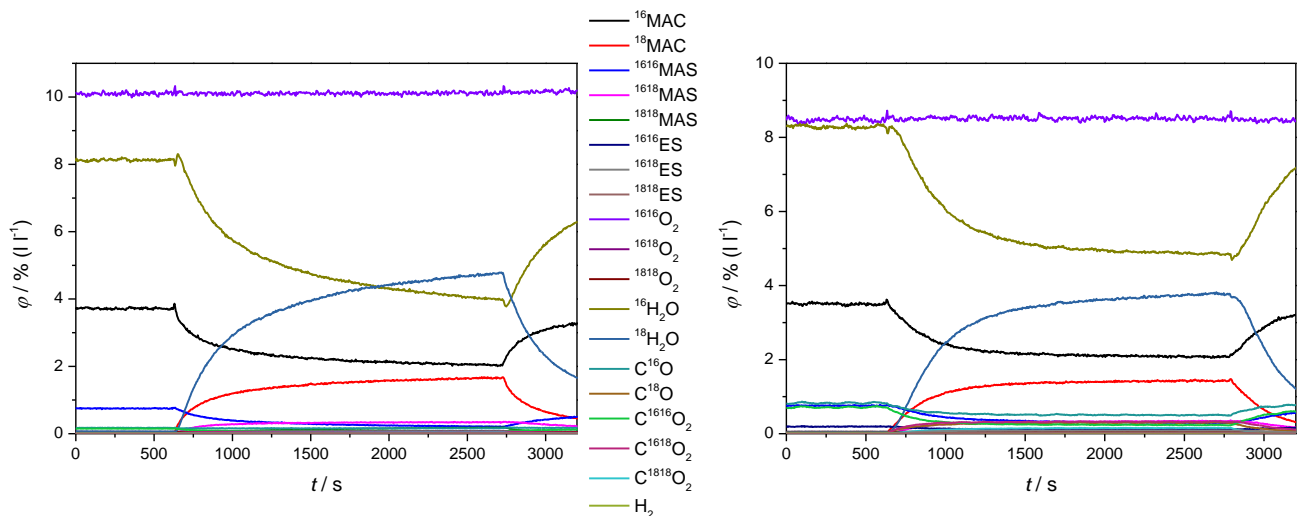


**Abb. 8-65:** Volumenanteile der Komponenten der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Messungen bei 150 °C Reaktortemperatur an 100 mg  $\text{Cs}_1\text{HPA-2}$  (links) und  $\text{Cs}_2\text{HPA-1}$  (rechts).



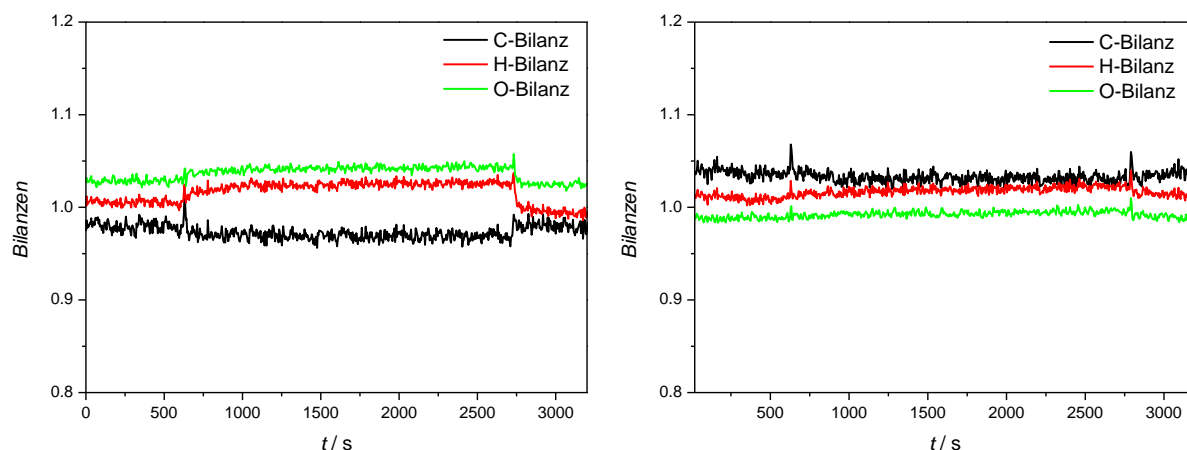
**Abb. 8-66:** MAC- und H<sub>2</sub>O-Markierungsgrade der H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Messungen bei den Reaktortemperaturen 125, 150 und 175 °C in Abhängigkeit der Temperatur nach 20 min an 100 mg der Cs<sub>1</sub>HPA-2 (**links**); nach 30 min an der Cs<sub>2</sub>HPA-1 (**rechts**).

In **Abb. 8-67** sind exemplarisch bei einer Reaktortemperatur von 320 °C die Konzentrationsverläufe während der H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA aufgetragen. Auch hier ist wiederum, wie bei den O<sub>2</sub>-SSITKA, die Bildung aller einfach und doppelt mit <sup>18</sup>O markierten Komponenten beobachtbar.

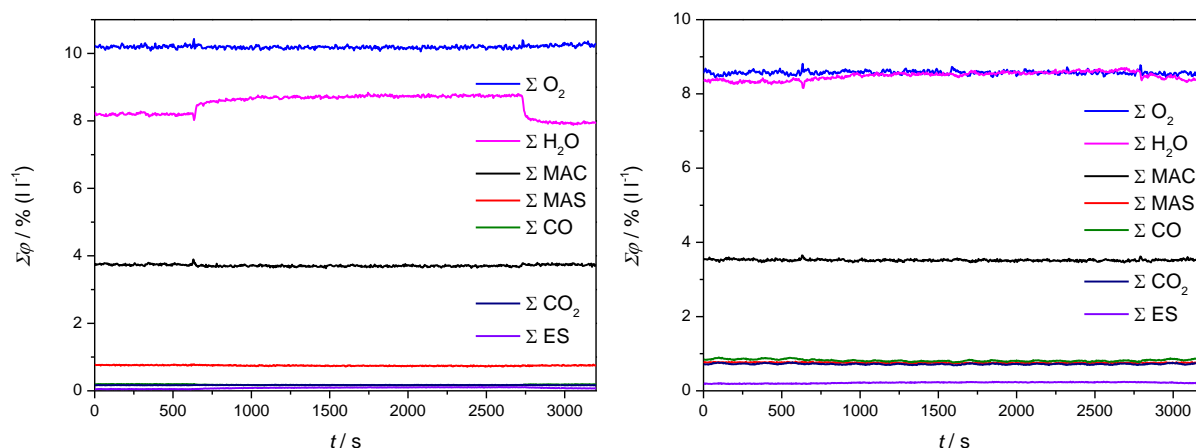


**Abb. 8-67:** Volumenanteile der Komponenten der H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Messungen bei 320 °C Reaktortemperatur an 100 mg Cs<sub>1</sub>HPA-2 (**links**) und Cs<sub>2</sub>HPA-1 (**rechts**).

Die Bilanzen sind mit Werten zwischen 95 und 105 % zufriedenstellend (**Abb. 8-68**). Die während der H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-Phase zu sehenden größeren Abweichungen der Bilanzen werden durch Schwankungen der Wasserkonzentration bei der Dosierung über die Spritzenpumpe und den Verdampfer verursacht. Da bei der O<sub>2</sub>-SSITKA MFCs zum Einsatz kommen sind die Konzentrationen bei den Sprüngen zwischen <sup>16</sup>O<sub>2</sub> und <sup>18</sup>O<sub>2</sub> exakter als zwischen H<sub>2</sub><sup>16</sup>O und H<sub>2</sub><sup>18</sup>O. Dies ist auch in den bei einer Reaktortemperatur von 320 °C exemplarisch aufgetragenen Summen in **Abb. 8-69** zu sehen.



**Abb. 8-68:** C-, H- und O-Bilanzen in Abhängigkeit der Zeit der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Messungen bei 320 °C Reaktortemperatur an 100 mg  $\text{Cs}_1\text{HPA-2}$  (links);  $\text{Cs}_2\text{HPA-1}$  (rechts).

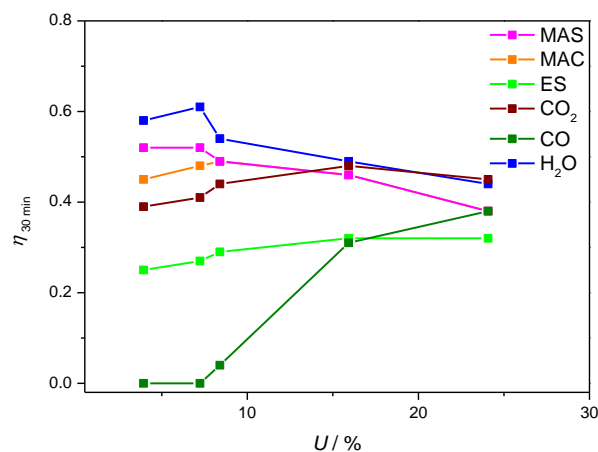
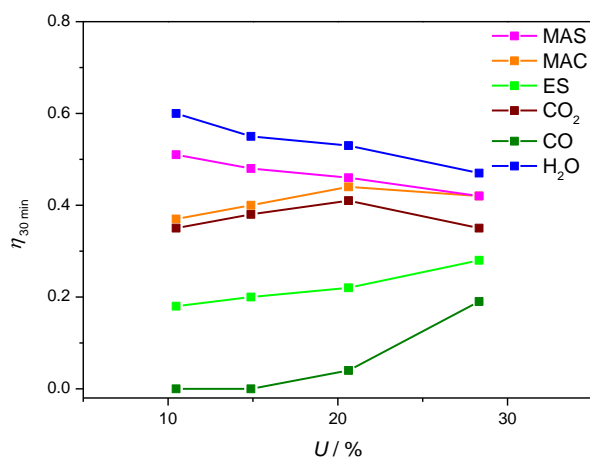


**Abb. 8-69:** Summen der Komponenten in Abhängigkeit der Zeit der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Messungen bei 320 °C Reaktortemperatur an 100 mg  $\text{Cs}_1\text{HPA-2}$  (links);  $\text{Cs}_2\text{HPA-1}$  (rechts).

In **Abb. 8-70** sind die Markierungsgrade der SSITKA-Messungen bei Reaktionstemperatur aufgetragen. Eine einheitliche Tendenz des Markierungsgrads mit dem Umsatz ist bei den  $\text{H}_2\text{O}$ -SSITKA-Untersuchungen nicht zu erkennen. Die Komponenten MAS, MAC, ES,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zeigen bei allen Messungen relativ ähnliche Markierungsgrade mit Werten von  $\pm 0,1$ .

Bemerkenswert ist, dass ES und CO einen niedrigeren Markierungsgrad als die anderen Komponenten besitzt. In die ES wird also weniger aus dem Wasser stammender Sauerstoff eingebaut. Dies könnte darauf hindeuten, dass ES an einem anderen Zentrum gebildet wird, oder die OH-Gruppen an der Bildung nicht beteiligt sind.

Dass CO bei niedrigen Umsätzen bei 0 liegt, kann dadurch bedingt sein, dass die CO-Konzentration zu klein und der Fehler dadurch erhöht ist, oder durch das Untergrundsignal, verursacht durch  $\text{N}_2$  aus der Luft, welches das Ergebnis beeinträchtigt. Jedoch könnte auch die Bildung des CO aus ES den vergleichsweise zu  $\text{CO}_2$  geringen Markierungsgrad erklären.



**Abb. 8-70:** Markierungsgrade nach 30 min gegen den Umsatz während der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Messungen an 100 mg  $\text{Cs}_1\text{HPA-2}$  (ohne 275 °C, da keine 30 min sondern 25 min  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Phase) (links);  $\text{Cs}_2\text{HPA-1}$  (rechts).

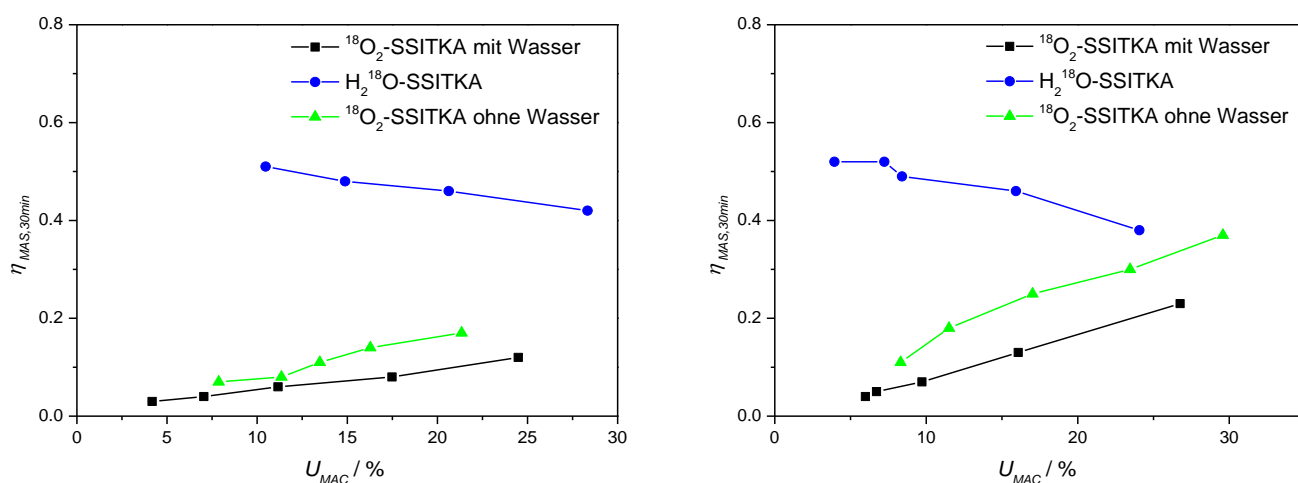
### 8.5.5 Diskussion und Vergleich der $^{18}\text{O}_2$ - und $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Untersuchungen

Eine Beteiligung von Wasserdampf an der Oxidationsreaktion wurde bereits in der Vergangenheit vermutet [Konishi1982]. Außerdem verifizierte Mizuno *et al.* den direkten Austausch des Sauerstoffs zwischen MAC und dem Polyanion sowie, dass brønstedsaure Zentren die Reaktion katalysieren [Mizuno1991]. Doch durch die SSITKA-Untersuchungen mit  $^{18}\text{O}_2$  und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  konnte nun eine Wasserbeteiligung am Reaktionsmechanismus experimentell bewiesen werden.

Den ersten Anhaltspunkt für die Wasserbeteiligung lieferten die  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen mit und ohne Wasserzusatz zur Gasphase, bei denen die Komponenten in Anwesenheit von  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  in der Gasphase niedrigere Markierungsgrade aufwiesen (vgl. **Abschnitt 8.5.3**). Der entscheidende Unterschied, der aus den  $^{18}\text{O}_2$ - und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Untersuchungen ersichtlich wird, ist der O-Tausch bei Temperaturen ohne Umsatz bzw. Reaktion am Katalysator. MAC tauscht in einem Temperaturbereich, in dem noch kein Umsatz am MAC stattfindet, seinen Sauerstoff mit dem des Wassers. Dies lässt auf Hydroxylgruppen als Adsorptionszentren für die MAC-Adsorption schließen und stellt eine entscheidende Erkenntnis in Hinsicht auf den Reaktionsmechanismus dar. Am Austausch des Sauerstoffs zwischen MAC und dem Polyanion ist somit Wasser direkt beteiligt.

Dies wird auch durch die unterschiedlich hohen Markierungsgrade, die aus den unterschiedlichen SSITKA-Untersuchungen resultieren verdeutlicht. In **Abb. 8-71** sind beispielhaft die Markierungsgrade der MAS bei den unterschiedlichen SSITKA-Versuchen in Abhängigkeit des Umsatzes an MAC aufgetragen. Die  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  in der Gasphase zeigt den niedrigsten Markierungsgrad der MAS, weil das  $^{16}\text{O}$  aus dem Wasser eingebaut wird. Bei der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA ohne Wasserzusatz zur Gasphase fehlt diese zusätzliche  $^{16}\text{O}$ -Quelle und der Markierungsgrad liegt höher. Bei der

$\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA wird dann der höchste Markierungsgrad festgestellt, da in diesem Fall Wasser die  $^{18}\text{O}$ -Quelle darstellt.



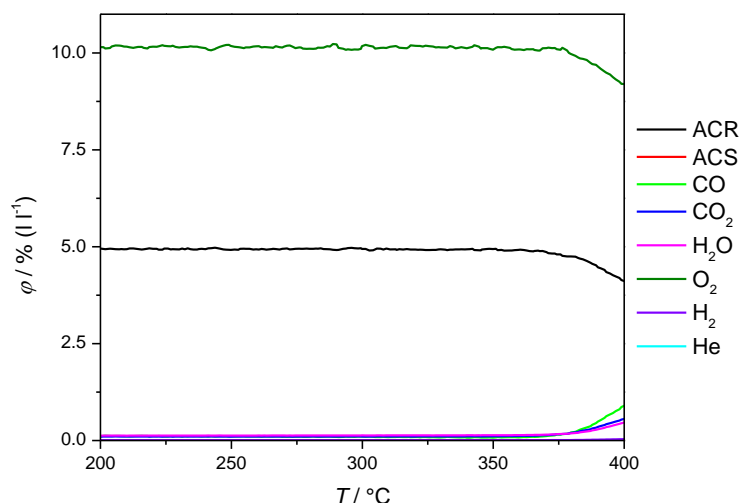
**Abb. 8-71:** Markierungsgrade von MAS nach 30 min gegen den Umsatz bei den unterschiedlichen SSITKA-Messungen an 100 mg Cs<sub>1</sub>HPA-2 bzw. Cs<sub>1</sub>HPA-3 ( $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA ohne Wasser) (links); Cs<sub>2</sub>HPA-1 bzw. Cs<sub>2</sub>HPA-2 ( $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA ohne Wasser) (rechts).

## 8.6 Untersuchungen mit Acrolein als Sondenmolekül

In diesem Abschnitt sollen vergleichende Untersuchungen aufgezeigt werden, in denen Acrolein (ACR) anstatt MAC eingesetzt wurde. Zum einen wird der Einfluss des Wassers auf die Säure-Selektivität und den Aldehyd-Umsatz bei TPReaktionsmessungen betrachtet und zum anderen wie sich ACR und MAC im Tausch bei stationären Bedingungen am Modellkatalysator verhalten. Des Weiteren wurde eine  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit ACR als Sondenmolekül durchgeführt, um zu untersuchen, ob der Sauerstoffein- und Sauerstoffausbau durch die Art des Aldehyds bzw. von der Methylgruppe beeinflusst wird. Die Ergebnisse hierzu werden im letzten Unterkapitel dieses Abschnitts aufgezeigt.

### 8.6.1 TPReaktionen

Im Folgenden werden Messungen zum einen standardmäßig mit MAC und zum anderen mit ACR als Sondenmolekül verglichen. Um auch hier eine Gasphasenreaktion im relevanten Temperaturbereich ausschließen zu können, wurde ebenfalls eine Leerrohrmessung bis 400 °C durchgeführt, die in **Abb. 8-72** abgebildet ist. Im Temperaturbereich bis 360 °C sind kein Umsatz an ACR und keine Totaloxidaionsprodukte detektierbar. Somit wird auch in diesem Fall speziell der Temperaturbereich von 250 °C bis 360 °C betrachtet.

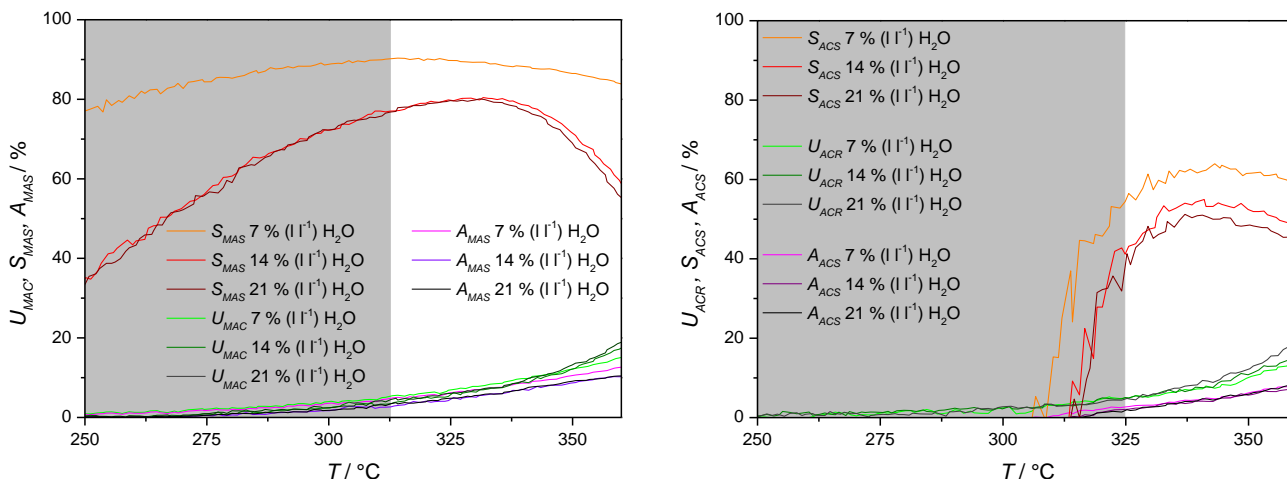


**Abb. 8-72:** ACR-Leerrohrmessung mit einer Feedzusammensetzung von 5 % ( $\text{l l}^{-1}$ ) ACR und 10 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ .

Die Auswertung und Berechnung der Kennzahlen erfolgt analog der Berechnung für das MAC System, wie unter **Abschnitt 5.4** beschrieben. Als Reaktionen werden auch in diesem Fall die Partialoxidation zu ACS und die Totaloxidation zu  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  berücksichtigt. Es wurde bei den TPReaktionsmessungen mit ACR keine ES analysiert.

Die in diesem Unterkapitel gezeigten TPReaktionsversuche stellen eine gesonderte Messreihe dar, die an 50 mg eines sprühgetrockneten HPA-Katalysator mit der Ziel-Stöchiometrie  $\text{H}_2\text{Cs}_2[\text{Mo}_{11}\text{PVO}_{40}]$  durchgeführt wurden. Als Methode fand in diesem Fall die TPReaktionsmethode 1 Anwendung. Die MS-Messmatrix entspricht der jeweiligen Standardmessmatrix für MAC- bzw. ACR-Messungen. Die Matrix für die ACR-Messungen wurde bereits von Jekewitz beschrieben [Jekewitz2012b]. Die gezeigten Kennzahlen stammen für die Messungen mit 7 und 14 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  aus dem dritten TPReaktionszyklus des jeweiligen Versuchs. Die Kennzahlen der 21 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$ -Messung stammen aus einer vierten TPReaktion, die an den dritten TPReaktionszyklus der 14 % ( $\text{l l}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$ -Messung angehängt wurde.

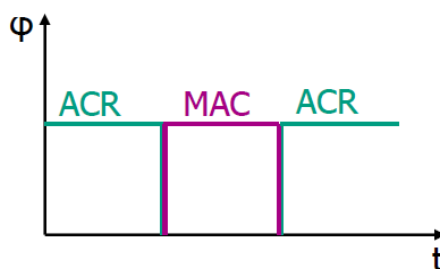
Die Kennzahlen sind in **Abb. 8-73** abgebildet. Bei beiden Sondenmolekülen zeigt sich, dass mit Erhöhung des Wasseranteils der Umsatz steigt und die Selektivität fällt. Dies geht einher mit den detaillierten Untersuchungen zum Wassereinfluss auf die TPReaktion mit MAC, die bereits in **Abschnitt 8.2.1** diskutiert wurden. Somit liegen keine signifikanten Veränderungen des Wassereinflusses bei TPReaktionen bedingt durch die Methylgruppe vor. Auffällig ist jedoch, dass die Selektivität zu ACS deutlich geringer ist als zu MAS. Im Bereich kleiner 5 % Umsatz ist die Selektivität nicht aussagekräftig.



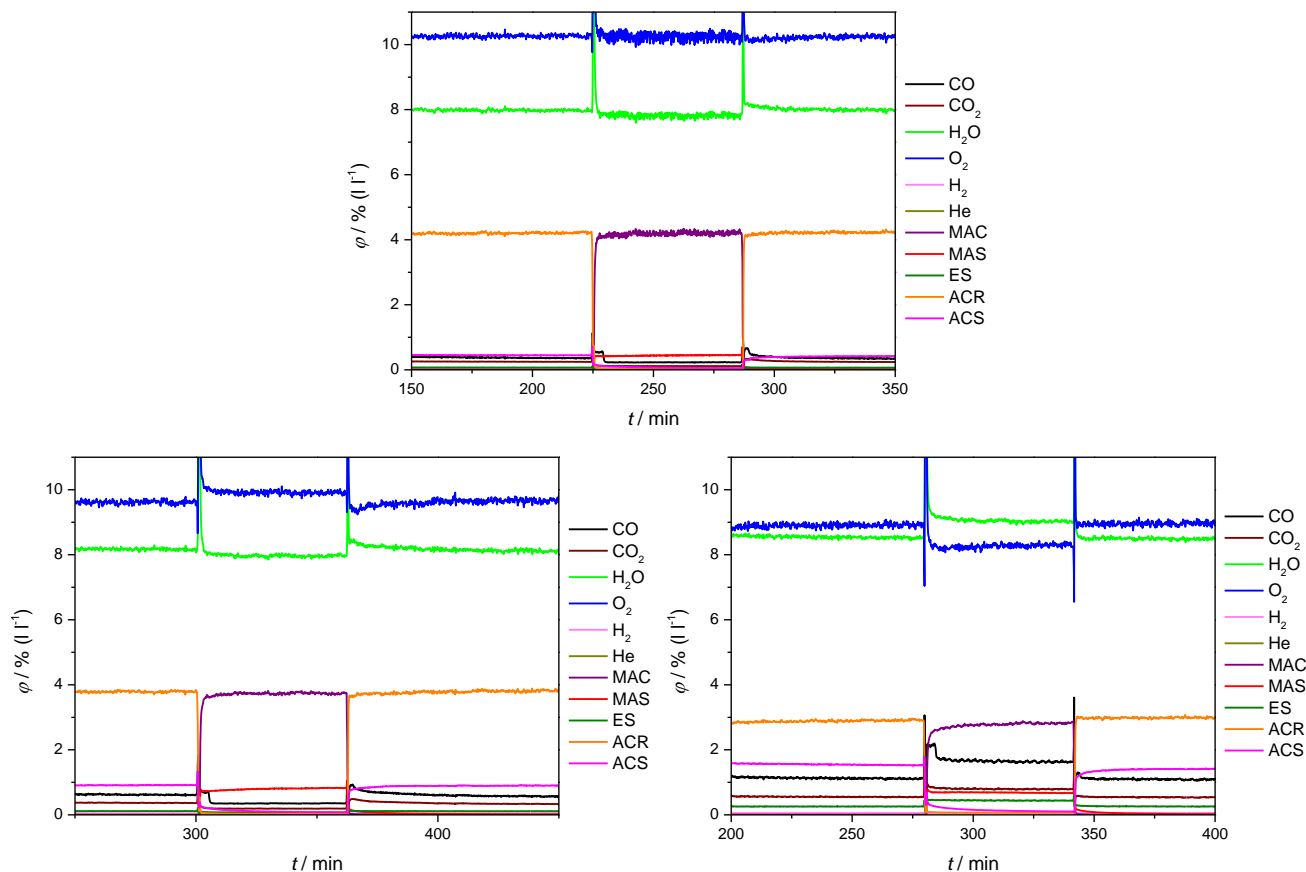
**Abb. 8-73:** Kennzahlenverläufe der TPReaktions-Messungen mit H<sub>2</sub>O-Variation in der Reaktions- und Reoxidationsphase, vermessen nach TPReaktionsmethode 1 an 50 mg HPA (Ziel-Stöchiometrie: H<sub>2</sub>Cs<sub>2</sub>[Mo<sub>11</sub>PVO<sub>40</sub>]), 7 und 14 % (l l<sup>1</sup>) H<sub>2</sub>O aus TPReaktion3, 21 % (l l<sup>1</sup>) H<sub>2</sub>O aus TPReaktion4 an die 14 % (l l<sup>1</sup>) H<sub>2</sub>O-Messung angehängt. MAC-Messung (links), ACR-Messung (rechts). Grauer Bereich Umsatz < 5 %.

### 8.6.2 ACR–MAC–Tauschexperiment

Zu Untersuchung des Katalyseverhaltens der HPA bei unterschiedlichen Sondenmolekülen, wurden Tauschexperimente von Acrolein zu Methacrolein und wieder zurück unter stationären Bedingungen durchgeführt (siehe **Abb. 8-74**). Es erfolgten Experimente bei 300, 330 und 360 °C. Neben den direkten Vergleichen der Umsätze, der Ausbeuten und der Selektivitäten sollte hierdurch auch ein eventuell erhöhter Vercokungseffekt des Methacroleins aufgrund der Methylgruppe auf der Katalysatoroberfläche untersucht werden. Bei einer verstärkten Vercokung der Oberfläche in einer der Phasen, sollte die Aktivität nach dieser Phase niedriger als vorher sein. Werden die Konzentrationsverläufe der Tauschexperimente in **Abb. 8-75** betrachtet, so wird an den Konzentrationsverläufen nach dem Rücksprung auf ACR ersichtlich, dass dies nicht der Fall ist. Die Vercokung des HPA-Katalysators ist unabhängig von der Art des Aldehyds. Durch die zusätzliche Methylgruppe wird keine erhöhte Vercokung beobachtet. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten nehmen wieder den Ursprungswert an. Es liegt somit auch keine irreversible Katalysatorveränderung vor.



**Abb. 8-74:** Schematischer Ablauf des ACR-MAC-Tauschexperiments. ( $T$  = konstant, Katmenge: 100 mg))



**Abb. 8-75:** Konzentrationsverläufe des Tauschexperiments ACR-MAC-ACR nach dem stationären Einfahren an 100 mg Cs<sub>1</sub>HPA-1 bei 300 °C (oben), 330 °C (links unten) und 360 °C (rechts unten). (ACR-Feed: 4,8 % (l l<sup>-1</sup>) ACR, 7,6 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O und 10,6 % (l l<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>; MAC-Feed: 4,8 % (l l<sup>-1</sup>) MAC, 7,7 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O und 10,6 % (l l<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>)

Die Startwerte zur Berechnung der Selektivitäten wurden den Bypasssprüngen (Leerrohr bei 170 °C) entnommen (siehe **Anhang 11.10.1**). Für Komponenten mit einem Volumenanteil kleiner 0,05 % (l l<sup>-1</sup>) wurde der Wert für die weitere Berechnung gleich Null gesetzt. Die Kennzahlen der beiden Sondenmoleküle bei den unterschiedlichen Temperaturen sind **Tabelle 8-10** zu entnehmen.

Wie bereits den Konzentrationsverläufen zu entnehmen ist, ist der Umsatz näherungsweise vom Sondenmolekül unabhängig. Die Aktivität wird am HPA-Katalysator nicht signifikant von der zusätzlichen Methylgruppe im MAC beeinflusst. Die Selektivitäten sind jedoch je nach Temperaturbereich sehr unterschiedlich. So zeigt die HPA bei den Reaktortemperaturen von 300 und 330 °C eine bevorzugte Bildung von MAS (siehe **Tabelle 8-10**). Bei einer Reaktortemperatur von 360 °C fällt die MAS-Selektivität jedoch auf 48 %, die ACS-Selektivität bleibt hingegen bei 69 %. Das heißt, die Selektivität zu ACS ist zwar bei den niedrigeren Temperaturen geringer als die zu MAS, jedoch ist die ACS-Selektivität mit ca. 70 % über den gesamten Temperaturbereich hinweg relativ konstant.



**Tabelle 8-10:** Übersicht über Umsatz, Ausbeute und Selektivitäten der Tauschexperimente bei unterschiedlichen Temperaturen an 100 mg Cs<sub>1</sub>HPA-1. (ACR-Feed: 4,8 % (l l<sup>-1</sup>) ACR, 7,6 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O und 10,6 % (l l<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>; MAC-Feed: 4,8 % (l l<sup>-1</sup>) MAC, 7,7 % (l l<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O und 10,6 % (l l<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>)

T /°C	Edukt	U /%	A(Säure) /%	S(Säure) /%	S(ES) /%	S(CO <sub>x</sub> ) /%
300	ACR	12	9	71	14	14
300	MAC	13	12	95	0	5
330	ACR	21	15	73	8	19
330	MAC	23	19	84	10	5
360	ACR	39	27	69	14	17
360	MAC	41	20	48	28	24

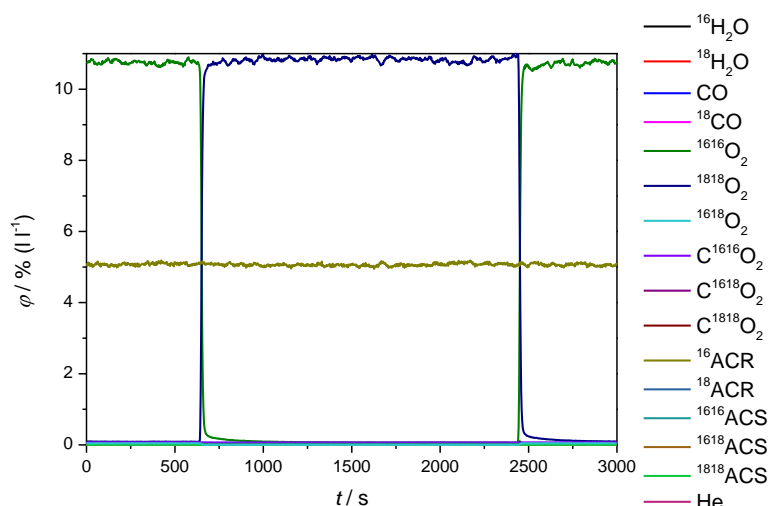
### 8.6.3 <sup>18</sup>O<sub>2</sub>–SSITKA ohne Wasserzusatz zur Gasphase

Um die Unterschiede zwischen ACR und MAC auf den Sauerstoffein- und -ausbau zu betrachten und den Einfluss der Methylgruppe weiter zu untersuchen wurde eine <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA ohne Wasserzusatz in der Gasphase mit ACR als Sondenmolekül durchgeführt. In **Tabelle 8-11** sind die Kennzahlen dieser Messungen bei den unterschiedlichen Reaktortemperaturen aufgeführt.

**Tabelle 8-11:** Temperaturen und die dazugehörigen Kennzahlen U, S und A aus der stationären Phase vor der <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA-Messung ohne Wasserzusatz in der Gasphase an 100 mg Cs<sub>2</sub>HPA-2 mit ACR als Sondenmolekül. (5,2 % (l l<sup>-1</sup>) ACR; 10,2 % (l l<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>)

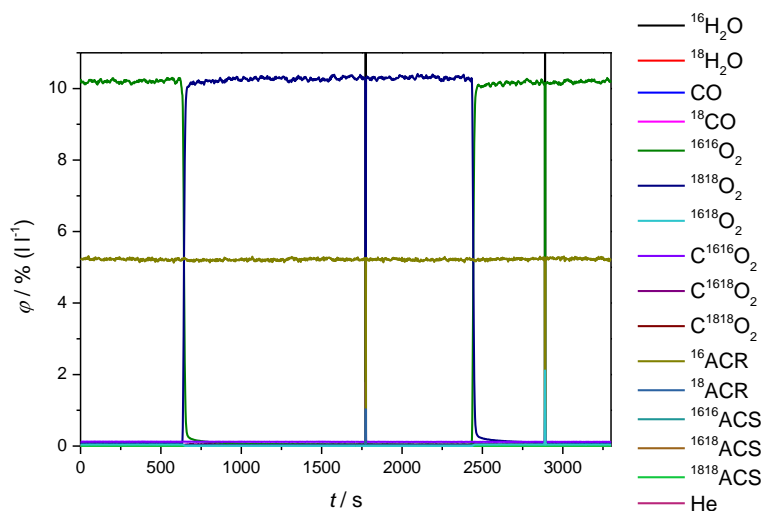
T/°C	U <sub>ACR</sub> /%	S <sub>ACS</sub> /%	S <sub>CO</sub> /%	S <sub>CO2</sub> /%	A <sub>ACS</sub> /%
150	0	-	-	-	-
305	9,8	79,2	13,5	7,3	7,8
320	17,6	67,4	21,8	10,8	11,9
330	28,1	57,3	28,2	14,5	16,1
335	34,0	53,1	30,9	16,1	18,0
340	42,3	48,3	33,9	17,8	20,4

Bei den verwendeten Reaktortemperaturen wurden Leerrohrmessungen mit dem Reaktionsgas durchgeführt. In **Abb. 8-76** ist exemplarisch eine dieser Messungen bei einer Reaktortemperatur von 320 °C abgebildet. Bei allen verwendeten Temperaturen konnte im Leerrohr kein Umsatz und keine Bildung von <sup>18</sup>O-markierten Komponenten festgestellt werden.



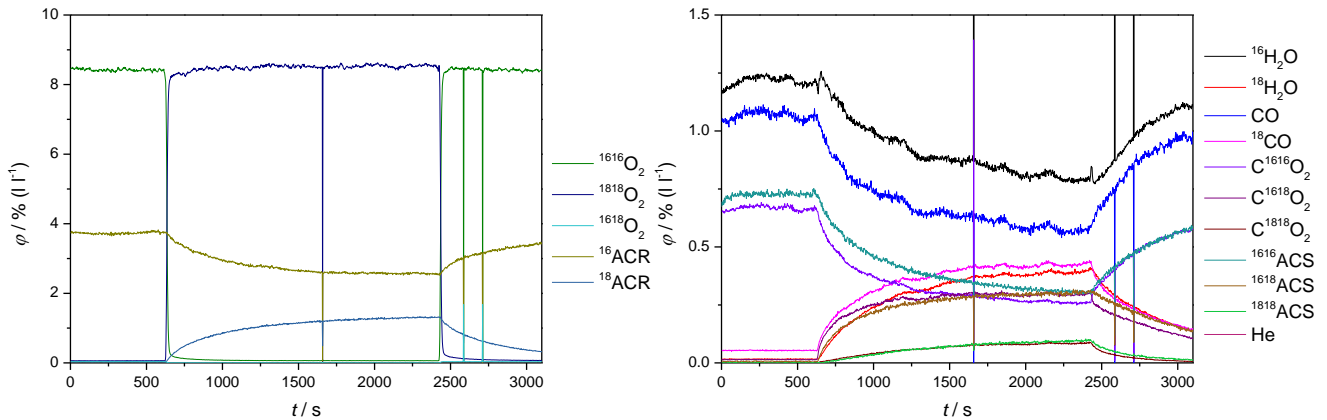
**Abb. 8-76:** Leerrohrmessung zu den  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen ohne Wasserzusatz in der Gasphase bei 320 °C Reaktortemperatur.

Auch am HPA-Katalysator ist keine Bildung von  $^{18}\text{O}$ -markierten Komponenten bei niedrigen Temperaturen (globaler Umsatz gleich null) feststellbar. Eine Messung bei 150 °C ist zur Veranschaulichung in **Abb. 8-77** abgebildet. Aufgrund eines gerätetechnisch bedingten Fehlers traten in den SSITKA-Messungen mit der ACR-Matrix vereinzelt Störungen auf, die durch einen Strich in der Messung sichtbar werden. Dieser Punkt muss jedoch nicht weiter berücksichtigt werden.



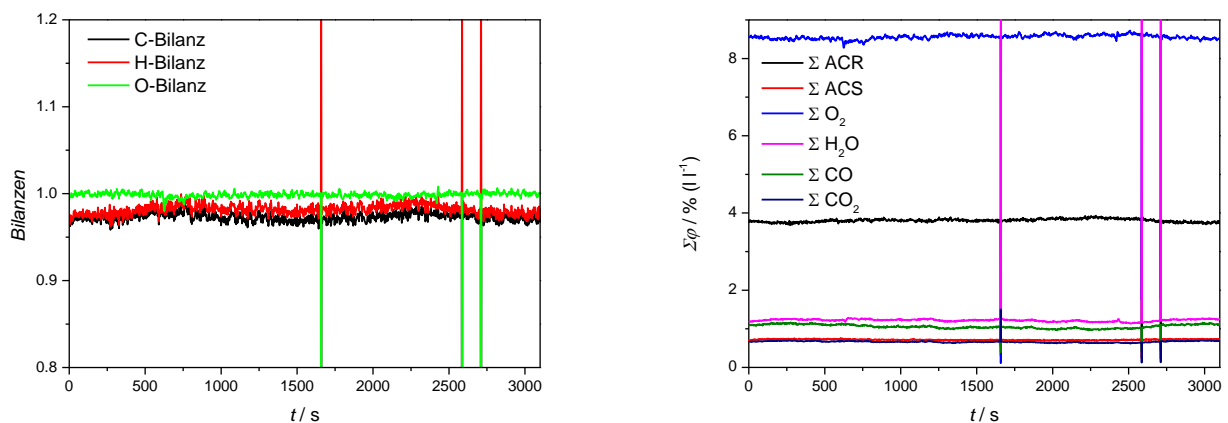
**Abb. 8-77:** Volumenanteile der Komponenten während der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen ohne Wasserzusatz in der Gasphase bei 150 °C Reaktortemperatur an  $\text{Cs}_2\text{HPA-2}$ .

Mit ACR als Sondenmolekül bilden sich ebenfalls während der Reaktion an der HPA, wie bereits in **Abschnitt 8.5** für MAC als Sondenmolekül gezeigt, sämtliche einfach und zweifach  $^{18}\text{O}$ -markierte Komponenten im Laufe der  $^{18}\text{O}_2$ -Dosierungsphase. Die Konzentrationsverläufe einer SSITKA-Messung bei 330 °C Reaktortemperatur sind in **Abb. 8-78** dargestellt.



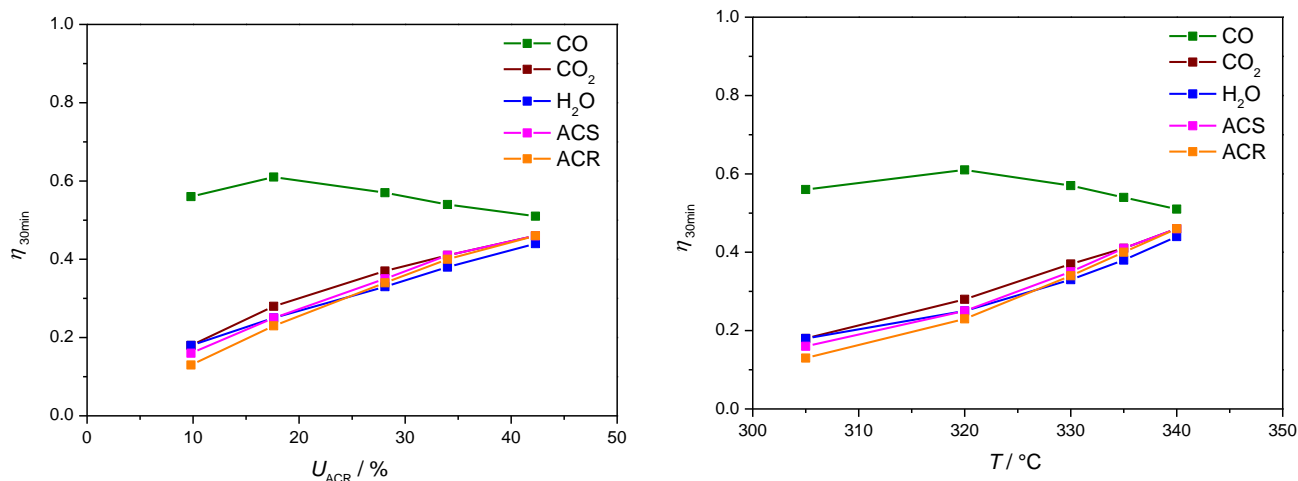
**Abb. 8-78:** Volumenanteile der Komponenten während der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen ohne Wasserzusatz in der Gasphase bei 330 °C Reaktortemperatur an  $\text{Cs}_2\text{HPA-2}$ .

Die Bilanzen und Summen der einzelnen Komponenten zur vorstehenden Messung sind in **Abb. 8-79** dargestellt. Die Bilanz für Sauerstoff liegt exakt bei eins und die C- und H-Bilanz bei  $> 0,95$ , wodurch eine hohe Messqualität gewährleistet wird. Wie in **Abb. 8-79 rechts** dargestellt, verlaufen die Summenkurven konstant über die gesamte Messung.



**Abb. 8-79:** C-, H- und O-Bilanzen (**links**) und Summen der Komponenten (**rechts**) während  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen ohne Wasserzusatz in der Gasphase bei 330 °C Reaktortemperatur an  $\text{Cs}_2\text{HPA-2}$ .

In **Abb. 8-80** sind die Markierungsgrade in Abhängigkeit des ACR-Umsatzes bzw. der Temperatur dargestellt. Besonders auffällig sind die fast synchron verlaufenden Markierungsgrade von ACR, ACS,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Markierungsgrade steigen mit dem Umsatz bzw. der Temperatur im gleichen Maß an und liegen sehr nahe bei einander ( $\pm 0,03$ ). Der CO-Verlauf unterscheidet sich von den anderen Komponenten, wobei sich die Werte für CO bei den höheren ACR-Umsätzen an die Werte der restlichen Komponenten annähern. Da das Untergrundsignal des CO, bedingt durch  $\text{N}_2$  aus der Luft, bei niedrigen Umsätzen und Temperaturen überwiegt und noch fast kein CO gebildet wird, sind die ersten Werte kritisch zu betrachten.



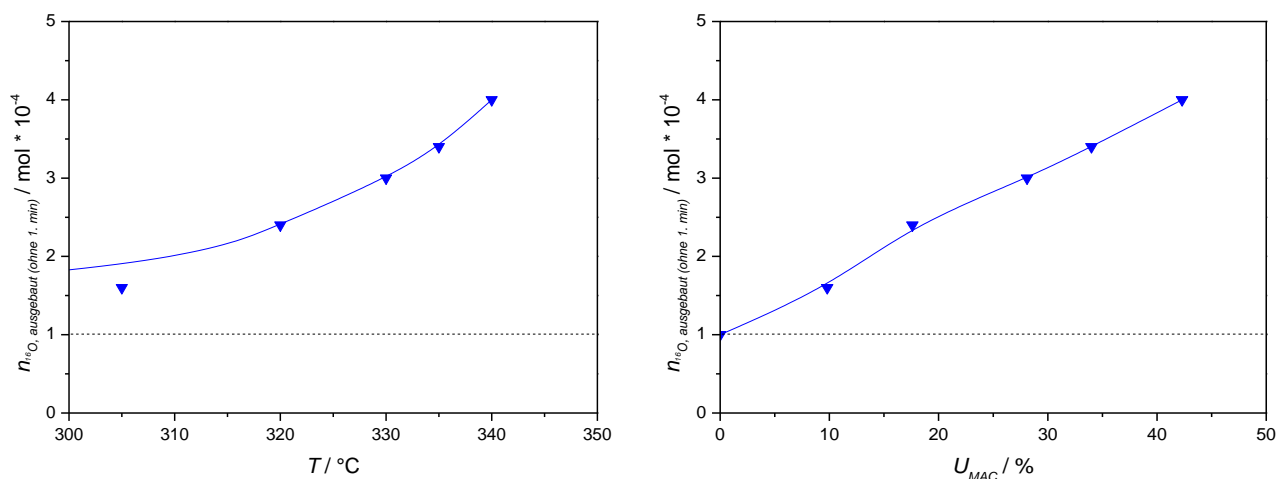
**Abb. 8-80:** Markierungsgrade nach 30 min in Abhängigkeit des Umsatzes an ACR (**links**) bzw. der Temperatur (**rechts**) der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Messungen ohne Wasserzusatz in der Gasphase an 100 mg  $\text{Cs}_2\text{HPA-2}$ .

Zur Bestimmung der ausgebauten Sauerstoffmenge wurden die Punkte, verursacht durch die Apparatestörung, nicht berücksichtigt. Es wurde wiederum die ausgebaute Sauerstoffmenge während der 30 minütigen  $^{18}\text{O}_2$ -Phase und ohne Berücksichtigung der ersten Minute ( $^{16}\text{O}_2$ -Rest in der Anlage) berechnet. Um einen Anhaltspunkt über den Basiswert der Messungen zu bekommen, wurde auch bei einer Reaktortemperatur von 150 °C der Nullwert ermittelt. In **Tabelle 8-12** sind die entsprechenden Werte aufgeführt.

**Tabelle 8-12:** Korrigierte und nicht korrigierte ausgebaute Sauerstoffmenge der  $\text{Cs}_2\text{HPA-2}$  (100 mg) während der 30 minütigen  $^{18}\text{O}_2$ -Phase mit den dazugehörigen Reaktortemperaturen.

Katalysator		$\text{Cs}_2\text{HPA-2}$	
$T / ^\circ\text{C}$	$n^{16}\text{O}_{\text{ausgebaut (gesamt)}} / \text{mol} \cdot 10^{-4}$	$n^{16}\text{O}_{\text{ausgebaut (ohne 1. min)}} / \text{mol} \cdot 10^{-4}$	
150	2,3	1,0	
305	3,0	1,6	
320	2,8	2,4	
330	4,1	3,0	
335	4,9	3,4	
340	5,2	4,0	

Durch die Auftragung der korrigierten ausgebauten Sauerstoffmenge (ohne die erste Minute der  $^{18}\text{O}_2$ -Phase) gegen die Reaktortemperatur bzw. den Umsatz an den Modell-HPAs wird ein steigender Trend bei Erhöhung der Temperatur/des Umsatzes verdeutlicht. Die Diagramme sind in **Abb. 8-81** dargestellt. Der Wert ohne Umsatz bzw. bei 150 °C Reaktortemperatur, verursacht durch die Untergrundsignale, ist als gestichelte Linie mit abgebildet und als Untergrundwert zu berücksichtigen.



**Abb. 8-81:** Korrigierte ausgebaute Sauerstoffmenge nach 30 min aus der  $^{18}\text{O}_2$ -Dosierungsphase der  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA ohne Wasser an 100 mg  $\text{Cs}_2\text{HPA-2}$  gegen die Reaktortemperatur (links) und gegen den Umsatz (rechts). (gestrichelte Linie: Untergrundwert)

#### 8.6.4 Vergleich von MAC und ACR als Sondenmolekül

Sowohl die TPReaktionsversuche als auch die stationären Tauschexperimente mit ACR und MAC zeigten, dass sich beide Sondenmoleküle ähnlich verhalten. Wasserdampf zeigte bei beiden TPReaktionsmessreihen einen vergleichbaren Einfluss auf das Selektivitäts- und Umsatzverhalten. Bei den ACR-MAC-Tauschexperimenten konnte keine signifikante Änderung der Aktivität bedingt durch den Aldehyd beobachtet werden. Die bevorzugte Säure-Selektivität ist je nach Temperatur unterschiedlich. Dass die Selektivitätsverläufe in Abhängigkeit der Temperatur von einander abweichen ist auch schon in den TPReaktionsexperimenten zu sehen (vgl. **Abb. 8-73**). Die Ursache hierfür ist noch unklar.

In Hinblick auf die Vercokung konnten in den Tauschexperimenten keine Unterschiede zwischen ACR und MAC festgestellt werden. Bei beiden Sondenmolekülen konnte nach dem Konzentrationssprung auf den anderen Aldehyd keine Aktivitätsminderung durch eine aufgewachsene Cokeschicht beobachtet werden.

Die  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Untersuchung mit ACR als Sondenmolekül zeigte, dass analog zur Messung mit MAC als Sondenmolekül alle einfach und zweifach  $^{18}\text{O}$ -markierten Komponenten entstehen und somit ACR ebenfalls seinen Carbonylsauerstoff an der HPA tauscht. Der Markierungsgrad nimmt außer bei CO bei allen detektierten Stoffen bei beiden Aldehyden mit der Temperatur und dem Umsatz an Aldehyd zu (vgl. **Abb. 8-48** und **Abb. 8-80**). Die ausgebaute Sauerstoffmenge innerhalb von 30 min und somit die Aktivität des Katalysators und die Beteiligung des Sauerstoffs aus der HPA nehmen bei beiden Sondenmolekülen mit der Temperatur und dem Umsatz zu und liegen in der gleichen Größenordnung. Somit liegen auch im Hinblick auf den Sauerstoffeinbau und –ausbau keine wesentlichen Unterschiede zwischen ACR und MAC vor.

---

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

---

### 9.1 Zusammenfassung

Methacrylsäure ist ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie. Zwei der etablierten Verfahren beinhalten die Oxidation von Methacrolein an Heteropolysäure-Katalysatoren (HPA). Trotz der zufriedenstellenden Aktivität und Selektivität des Systems ist die geringe Langzeitstabilität der HPA (ca. 1 Jahr) immer noch ein ungelöstes Problem. Im Zusammenhang mit der Stabilität der HPAs spielt die Anwesenheit von gasförmigem Wasser eine entscheidende Rolle.

Die genaue Beteiligung des Wassers wird bislang nicht vollständig verstanden. Es ist unklar, ob Wasser direkt am Mechanismus teilnimmt. Ein detailliertes Verständnis des Mechanismus und der Rolle des Wassers stellt jedoch die Basis für eine gezielte Optimierung des Katalysatorsystems dar.

Ziel dieser Arbeit war es daher, an einem geeigneten Modellkatalysatorsystem einen tieferen Einblick in den Katalysemechanismus der Methacroleinoxidation an HPA-Katalysatoren zu gewinnen und die Beteiligung des Wassers zu verstehen. Außerdem wurden die Einflüsse des Wassers auf den Ausbau des konstitutionellen Wassers und die Kinetik untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete sind im Folgenden noch einmal aufgeführt.

#### Modellkatalysatorentwicklung

Im ersten Teil der Arbeit wurden geeignete Modellkatalysatoren ermittelt, die eine vereinfachte Zusammensetzung aufweisen und dennoch eine für die Untersuchungen geeignete Performance zeigen. Unterschiedliche Anteile an konstitutionellem Wasser wurden durch verschiedene Versalzungsgrade generiert, um einen gegebenenfalls vorhandenen Einfluss des konstitutionellen Wassers untersuchen zu können.

Durch Variationsreihen zur Cäsiumversalzung und Wolframdotierung konnte gezeigt werden, dass die HPAs mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{H}_3\text{Cs}_1[\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x]$  (abgekürzt mit  $\text{Cs}_1\text{HPA}$ ) und  $\text{H}_2\text{Cs}_2[\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x]$  (abgekürzt mit  $\text{Cs}_2\text{HPA}$ ) mit ihrer vereinfachten Zusammensetzung als Modellkatalysatoren geeignet sind. Wolfram wird als Dotierungskomponente nicht benötigt, um die Stabilität zu steigern. Die erhaltene Aktivität, Selektivität sowie thermische Stabilität sind für sämtliche Messreihen im Labormaßstab geeignet. Mittels Sprühtrocknung wurden reproduzierbare HPA-Katalysatoren mit gleichförmiger Morphologie hergestellt, die mit einer überschaubaren Zusammensetzung die wichtigsten HPA-Charakteristika abbilden.

#### TG-, DTA- und DRIFTS-Untersuchungen zum Wassereinfluss auf die HPA

Zur Untersuchung des Wassereinflusses auf die Stabilität der HPA und auf die Ausbautemperatur des Strukturwassers (konstitutionellen Wassers) wurden TG/DTA-Messreihen durchgeführt. Für eine genauere Betrachtung der Oberflächen-OH-Gruppen des HPA-Katalysators erfolgten

---

IR-spektroskopische Untersuchungen. Hier wurden die Unterschiede bei verschiedenen Temperaturen und mit unterschiedlichen Wasseranteilen in der Gasphase betrachtet. Die für diese Betrachtungen relevante Gleichung lautet:  $\text{HPA} \rightleftharpoons \text{HPA}_{\text{defekt}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{konst.}}(\text{g})$

Aus den TG/DTA- und DRIFTS-Studien kann über den Wassereinfluss auf den HPA-Katalysator geschlussfolgert werden:

- Die Ausbautemperatur des Strukturwassers hängt von der Wasserkonzentration in der Gasphase ab. Bereits geringe Mengen an Wasser (1 % (l l<sup>-1</sup>)) in der Gasphase stabilisieren das Strukturwasser und führen zu einem signifikanten Anstieg der Ausbautemperatur.
- **Die Anwesenheit von Gasphasenwasser drängt den Ausbau von konstitutionellem Wasser zurück. Entsprechend wird die Ausbautemperatur des konstitutionellen Wassers erhöht. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass durch den Wasserzusatz die Zersetzung der HPA gehemmt und damit die Stabilität erhöht wird.**
- Die Quantität des ausgebauten Strukturwassers ist vom Versalzungsgrad und vom Wasserdampfanteil in der Gasphase abhängig. Die HPA mit zwei Protonen zeigt bei Erhöhung des Wasserdampfanteils keinen Unterschied in der Massenänderung, die HPA mit drei Protonen weist einen geringer werdenden Anteil an ausgebautem Strukturwasser auf. Folglich verbleibt bei einem geringen Versalzungsgrad von eins ein Teil der Protonen auch bei sehr hohen Temperaturen bis 700 °C in der HPA.
- Bei Anwesenheit von Gasphasenwasser befinden sich, auch bei 300 °C (Reaktionstemperatur), deutlich mehr OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche. **Wasser führt somit zu einer Erhöhung der OH-Gruppenkonzentration auf der Katalysatoroberfläche.**

#### Untersuchungen zum Sauerstoffeinbau und -ausbau mittels Isotopenaustauschexperimenten

Anhand von Isotopenaustauschexperimenten (SSITKA) können die Wege des Sauerstoffs nachvollzogen und ein tieferer Einblick in den Sauerstoffeinbau und -ausbau gewonnen werden. Hierbei wird eine Komponente (z.B. O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O) sprunghaft gegen sein Isotopologes ausgetauscht. Es wurden drei verschiedene Arten an SSITKA-Experimenten durchgeführt, <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA mit und ohne Wasserzusatz zur Gasphase und H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA. Die Experimente kamen zu folgenden Ergebnissen:

- Bei allen drei SSITKA-Varianten kann eine Markierung sämtlicher Komponenten beobachtet werden, alle mit <sup>18</sup>O einfach- und zweifachmarkierten Komponenten (Produkte und Edukt) bilden sich. **Das Edukt tauscht somit seinen Sauerstoff am Katalysator.**

- Der Markierungsgrad ist bei den  $^{18}\text{O}$ -SSITKA bei gleichen Umsätzen und Anwesenheit von unmarkiertem Wasser in der Gasphase deutlich geringer als bei Wasserabwesenheit. Das deutet bereits darauf hin, dass der Sauerstoff aus dem Wasser eingebaut wird.
- Bei  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA ist der Markierungsgrad im Vergleich zu den beiden  $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Varianten deutlich höher. Auch hier werden sämtliche mit  $^{18}\text{O}$  einfach- und zweifachmarkierten Komponenten (Produkte und Edukt) gebildet. **Somit ist bewiesen, dass Sauerstoff aus dem Wasser in die Produkte und das Edukt eingebaut wird.**
- Auch die  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA bei niedrigen Temperaturen (globaler Umsatz gleich null) zeigt einen Tausch des MAC-Sauerstoffs mit dem Sauerstoff des Wassers. Die Blindmessung zeigt dieses Verhalten nicht. Über die Katalysatoroberfläche wird, obwohl global kein Umsatz stattfindet, Sauerstoff aus dem Wasser mit dem Aldehyd getauscht. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass eine Adsorption des MAC an Hydroxylgruppen stattfindet.
- Die Markierungsgrade der Komponenten Essigsäure und CO sind bei der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA geringer als die von MAC, MAS,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Essigsäure und eventuell auch CO werden anscheinend auf anderen Reaktionspfaden gebildet, in denen keine OH-Gruppen involviert sind, oder die nicht durch OH-Gruppen beeinflusst werden.

### Wassereinfluss auf die Desorption der Methacrylsäure

Ebenso wurde der Frage nachgegangen, ob ein unterschiedlicher Wasseranteil in der Gasphase die Methacrylsäuredesorption beeinflusst. Diese Versuche konnten eine beschleunigte Desorption der Methacrylsäure bei Wasseranwesenheit bestätigen. **Durch die Verdrängung der Methacrylsäure mit Wasser an der Katalysatoroberfläche wird die Totaloxidation des Säureintermediates reduziert und dadurch die MAS-Selektivität erhöht.**

### Wassereinfluss auf die katalytische Performance

Die Katalysatorperformance wurde in dieser Arbeit mittels TPReaktionsexperimenten mit einem Reaktionsgas bestehend aus Methacrolein, Sauerstoff und versuchsabhängig Wasser in verschiedenen Konzentrationen untersucht. Aus diesen Messungen ergab sich Folgendes:

- Die Aktivität der HPA nimmt mit steigendem Wasseranteil zu. Dies kann durch die Erhöhung der OH-Gruppen auf der Oberfläche und somit einer Erhöhung der Adsorptionsplätze des MAC erklärt werden.
- **Die Selektivität zu Methacrylsäure (MAS) zeigt in Abhängigkeit der Wasserkonzentration ein Maximum.** Die Totaloxidationsneigung nimmt bei Wasseranwesenheit ab, da die Desorption der Methacrylsäure durch Wasser beschleunigt wird. Für die bei höheren Wasseranteilen in der Gasphase ( $>10\%$  ( $\text{l l}^{-1}$ )) wieder sinkende MAS-Selektivität wird eine



---

immer schneller werdende Reoxidation durch Wasser und eine daraus resultierende höhere Totaloxidationsneigung vermutet.

- Die Selektivität zu den Totaloxidationsprodukten CO und CO<sub>2</sub> verläuft weitestgehend gegenläufig zur MAS-Selektivität, wobei die Bildung bei Wasseranwesenheit überwiegend reduziert ist.
- Die Selektivität zu Essigsäure (ES) nimmt mit steigendem Wasseranteil immer weiter zu.
- Der Wassereinfluss auf die HPAs verläuft unabhängig vom Versalzungsgrad. Der Unterschied zwischen den beiden Versalzungsgraden Cs<sub>1</sub>HPA und Cs<sub>2</sub>HPA liegt lediglich in einer höheren Selektivität zu MAS an Cs<sub>1</sub>HPA und einer höheren Aktivität an Cs<sub>2</sub>HPA.

### **Vergleich von Acrolein und Methacrolein als Sondenmolekül**

Zur Untersuchung des Einflusses der Methylgruppe auf die HPA-Katalyse wurden zusätzlich vergleichende Experimente mit dem einfacheren Homologen Acrolein durchgeführt. Hierbei handelte es sich um TPReaktionsmessungen, stationäre Austauschexperimente und <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA-Messungen ohne Wasserzusatz zur Gasphase mit Acrolein als Sondenmolekül. Aus den Messungen konnte geschlussfolgert werden, dass die Oxidation von Acrolein und Methacrolein an HPA-Katalysatoren den gleichen Grundprinzipien folgt:

- **Acrolein verhält sich bei allen Versuchen analog zu Methacrolein. Es wurden keine signifikanten Unterschiede festgestellt.**
- Die stationären Austauschexperimente von ACR auf MAC zeigen annähernd gleiche Umsätze. **Somit wird die Reaktionsgeschwindigkeit an der HPA nicht durch die Art des Aldehyds beeinflusst.** Die Methylgruppe des Methacroleins hat offensichtlich keinen sterischen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators.
- Bei den Tauschexperimenten ist die Selektivität zur Säure bei 300 und 330 °C höher zur Methacrylsäure und bei 360 °C zur Acrylsäure. Die genaue Ursache hierfür ist noch unklar.
- Bei den TPReaktionsexperimenten bewirkt die Erhöhung des Wasseranteils bei beiden Sondenmolekülen eine Aktivitätssteigerung und die Selektivität zur Säure ist bei beiden Systemen bei 7 % (l l<sup>-1</sup>) Wasser höher als bei 14 % (l l<sup>-1</sup>).
- Die <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-SSITKA-Messungen mit Acrolein zeigen ein vergleichbares Sauerstoffeinbau- und Sauerstoffausbauverhalten wie die Messungen mit Methacrolein als Sondenmolekül.
- Die während der Oxidation aus dem Katalysator ausgebaute Sauerstoffmenge und die <sup>18</sup>O-Markierungsgrade sind bei beiden Aldehyden vergleichbar.

### **Fazit**

Es ist gelungen einen tieferen Einblick in die Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäure-Katalysatoren zu erhalten. In dieser Arbeit konnte die entscheidende Rolle des

---

Wassers auf diesen Katalysevorgang ermittelt werden. Wasser hat nicht nur einen positiven Einfluss auf die Desorption der Säure, was zu einer verbesserten Selektivität führt, sondern greift auch in die Reaktion und den Mechanismus mit ein. Außerdem stabilisiert Wasser das Katalysatorsystem. Die Konzentration der Komponente Wasser stellt somit einen entscheidenden Einflussfaktor auf den Katalyseprozess dar. Aus diesen Erkenntnissen konnte ein erster Vorschlag eines Reaktionsschemas unter Berücksichtigung des Wassereinflusses auf die HPA-Katalyse und somit auf den Mechanismus vorgestellt werden, auf dem nun im Weiteren aufgebaut werden kann.

## 9.2 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit haben sich einige neue, vielversprechende Fragestellungen ergeben. Außerdem sind für ein vollständiges Verständnis des Mechanismus und des Systems weitere detailliertere Betrachtungen notwendig. Im Folgenden sind die wichtigsten Ansatzpunkte für weitere Untersuchungen aufgeführt:

### Zum HPA-Katalysator:

- In Hinblick auf den HPA-Katalysator zeigte sich ein Zusammenhang zwischen der Vanadylspezies und der Aktivität in **Abschnitt 7.1.3**. Es ist zu prüfen, ob das gezielte Einbringen von Vanadium als Vanadylspezies (z.B. über Vanadylpräkursoren) die Aktivität weiter erhöhen kann und diese Aktivitätssteigerung über längere Zeit Bestand hat. Des Weiteren ist die Auswirkung der Vanadylspezies auf die Selektivität genauer zu erforschen.

### Zum Wassereinfluss auf die HPA-Katalyse:

- Ein Wasserdampfanteil von >20 % stellt für die industrielle Fahrweise der MAC-Oxidation einen relevanten Bereich dar. Das Verhalten in diesem Bereich liegt näher an der industriellen Fahrweise und sollte somit weiter betrachtet werden.
- Im Bezug auf den Wassereinfluss scheint die Reoxidationsgeschwindigkeit und deren Abhängigkeit vom Wasseranteil ein noch fehlendes Bindeglied zum vollständigen Verständnis und zum Beweis der in dieser Arbeit aufgestellten Hypothese zu sein. (Hypothese: Wasser beschleunigt die Reoxidation und führt bei zu hohen Konzentrationen zu einer erhöhten Totaloxidation) Weiterführende Experimente in Kombination mit kinetischen Modellierungen können hier Aufschluss geben.
- TPReaktionen und stationäre Messungen sind nicht direkt miteinander vergleichbar. Deshalb könnte der optimale Bereich der MAS-Selektivität bei stationären Messungen abweichen oder gar nicht in diesem Maß vorhanden sein. Dies könnte durch stationäre Messreihen mit Wasservariation geklärt werden.

---

### **Zum weiteren Verständnis der HPA-Katalyse:**

- Die Essigsäurebildung sollte genauer betrachtet werden, um die MAS-Selektivität zu verbessern. Zum umfassenderen Verständnis der Essigsäureselektivität könnten spezielle Isotopenversuche Aufschluss geben.

### **Zur gezielten Verbesserung der Produktionsprozesses:**

- In Hinblick auf industrielle Verbesserungen sollten zum einen weitere Vergleiche zwischen Acrolein und Methacrolein an den HPAs erfolgen, zum andern aber auch thermisch stabilere Mo/V/W-Mischoxidsysteme, welche typischerweise für die ACR-Oxidation eingesetzt werden, als Katalysator zur Methacrylsäureherstellung begutachtet werden. Da die OH-Gruppen in beiden Fällen die Adsorptionsplätze darstellen und Parallelen ersichtlich sind, ist zu klären, wo genau die Unterschiede zwischen den Systemen liegen, um dann gezielt das stabilere Mo/V/W-Mischoxidsystem für diese Anwendung zu adaptieren.
- In Hinblick auf den MoO<sub>3</sub>-Austrag könnte das Erstellen einer Zersetzungskinetik sehr hilfreich sein, um eine bessere Aussage über die vermutliche Standzeit treffen zu können und gegebenenfalls daraus Strategien für die gezielte Zufuhr von MoO<sub>3</sub> zur Reaktivierung des Katalysators zu erarbeiten.

---

## 10 Literaturverzeichnis

---

- [Ai1981] M. Ai, *Journal of Catalysis* 71, 88-98, **1981**.
- [Ai1982] M. Ai, *Applied Catalysis* 4, 245-256, **1982**.
- [Akimoto1984] M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe, E. Echigoya, *Journal of Catalysis* 89, 196-208, **1984**.
- [Altenau1975] J. Altenau, M. Pope, R. Prados, H. So, *Inorganic Chemistry* 14, 2, 417-421, **1975**.
- [Arpe2007] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 6. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.
- [Backer1970] L. Baker, J. Figgis, *Journal of the American Chemical Society* 92(12), 3794-3797, **1970**.
- [BASF1989] BASF AG, *Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure durch Oxidation von Methacrolein*, Patent - EP 0 376 117 B1, **1989**.
- [BASF1991] BASF AG, *Massen der allgemeinen Formel  $Mo_{12}PaV_bX1_cX2_dX3_eSb_fRe_gShO_n$* , Patent - EP 0 467 144 B1, **1991**.
- [BASF1998] BASF AG, *Multimetalloxidmassen*, Patent - DE 198 15 279 A1, **1998**.
- [BASF2012] BASF AG, *Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation von (Meth)acrolein zu (Meth)acrylsäure*, Offenlegungsschrift: DE 10 2012 207 811 A1, **2012**.
- [Becker2003] H. Becker, *Polymerisationsinhibierung von (Meth-)Acrylaten, Stabilisator- und Sauerstoffverbrauch*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [Bennett1982] C.O. Bennett, *Catalysis under Transient Conditions*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC 1, 178, **1982**.
- [Bergier1994] T. Bergier, K. Brückman, J. Haber, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 113, 475-480, **1994**.
- [Biloen1983] P. Biloen, *J. Mol. Catal.* 21, 17-24, **1983**.
- [Black1987] J. B. Black, J. D. Scott, E. M. Serwicka, J. B. Goodenough, *Journal Of Catalysis* 106, 1-36, **1987**.
- [Böhnke2000] H. Böhnke, Dissertation, *Sorptions- und transient kinetische Experimente bei der heterogen katalysierten Partialoxidation ungesättigter Aldehyde*, Ernst-Bertl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt, Darmstadt, **2000**.
- [Brown1977] G. M. Brown, M.-R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Crystallographica* B33, 1038-1046, **1977**.
- [Bruckman1990] K. Bruckman, J. Haber, E.M. Serwicka, E.N. Yurchenko, T-P. Lezarenko, *Catalysis Letters* 4, 181-190, **1990**.
- [Brückner2007] A. Brückner, G. Scholz, D. Heidemann, M. Schneider, D. Herein, U. Bentrup, M. Kant, *Journal of Catalysis* 245, 369-380, **2007**.
- [Cadot1994] E. Cadot, C. Marchal, M. Fournier, A. Teze, G. Herve, *Topics in Molecular Organization and Engineering* 10, 315-26, **1994**.

- [Casarini1993] C. Casarini, G. Centi, P. Jíru, V. Lena, Z. Tvaruzková, *Journal of Catalysis* 143(2), 325-44, **1993**.
- [Contiu2011] C. Contiu, Dissertation, *Über die kupferkatalysierte Partialoxidation von Alkoholen – Eine kinetische Studie* –, Ernst-Bertl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt, Darmstadt, **2011**.
- [Davydov2003] A. Davydov, *Molecular Spectroscopy of oxide catalyst surfaces*, Wiley VCH, **2003**.
- [Deußner1992] L. Deußner, Diplomarbeit, *Der Einfluss von Wasserdampf auf die Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an einer Heteropolyverbindung*, Ernst-Bertl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt, Darmstadt, **1992**.
- [Deußner1996a] L. Deußner, J.W. Gaube, F.-G. Martin, H. Hibst, *Studies in Surface Science and Catalysis* 101, 981-990, **1996**.
- [Deußner1996b] L. Deußner, Dissertation, *Vergleichende kinetische Untersuchungen der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolyverbindungen des Typs  $Cs_xH_{(3-x+y)}PV_yMo_{12-y}O_{40}$* , Ernst-Bertl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt, Darmstadt, **1996**.
- [Deußner1998] L. M. Deusser, J. C. Petzhold, J. W. Gaube, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 3230–3236, **1998**.
- [Drochner2000] A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* 23, 4, **2000**.
- [Drochner2011] A. Drochner, P. Kampe, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, *Chem.-Ing.-Tech.* 83, No. 10, 1667-1680, **2011**.
- [Dziadek2012] S. Dziadek, Diplomarbeit unter Betreuung von N. Menning und N. Dürr, TU Darmstadt, **2012**.
- [Eguchi1983] K. Eguchi, Y. Toyozawa, N. Yamazoe, T. Seiyama, *Journal of Catalysis* 83, 32-41, **1983**.
- [Eguchi1990] K. Eguchi, S. Yamamoto, N. Yamazoe, T. Seiyama, *Chemistry Express*. 5, 8, 541-544, **1990**.
- [Emig1988] G. Emig, A. Schraut, H. Siegert, *Chem.-Ing.-Tech.* 60, Nr. 12, 1061-1064, **1988**.
- [Endres2007] S. Endres, P. Kampe, J. Kunert, A. Drochner, H. Vogel, *Applied Catalysis A: General* 325, 237-243, **2007**.
- [Endres2009] S. Endres, *Über den Einfluss von Wasser auf die Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren*, Ernst-Bertl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt, Darmstadt, **2009**.
- [Ernst1987] V. Ernst, Y. Barboux, P. Courtine, *Catalysis Today* 1, 167-180, **1987**.
- [Essayem1995] N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier, J. C. Védrine, *Catalysis Letters* 34, 223-235, **1995**.
- [Evans1971] H.T. Evans Jr. in J.D. Dunitz, J.A. Ibers (Eds.) „*Perspect. Struct. Chem.*“, John Wiley & Sons, IV, 1 – 59, **1971**.
- [Furuta1979] M. Furuta, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *Chemistry Letters*, 31-34, **1979**.

- [Fehlings2000] M. Fehlings, *Transiente kinetische Untersuchungen an Mo/V-Oxidverbindungen*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [Filimonov2009] I. N. Filimonov, W.-H. Lee, *Catal. Lett.* 131, 70-75, **2009**.
- [Fournier1992] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, *Journal Of Materials Chemistry* 2, 971-978, **1992**.
- [Haeberle1988] T. Haeberle, G. Emig, *Chem. Eng. Technol.* 11, 392-402, **1988**.
- [Happel1978] J. Happel, *Chem. Eng. Sci.* 33, 1567, **1978**.
- [Herzog1994] B. Herzog, T. Ilkenhans, R. Schlögl, *Fresenius J Anal Chem* 349, 247-249, **1994**.
- [Herzog1995] B. Herzog, R. Schlögl, *Aufbau der aktiven Phase des Heteropolysäure-Katalysators  $H_4[PVMo_{11}O_{40}]$  bei der oxidativen Dehydrogenierung, Tagungsbericht 28. Jahrestreffen deutscher Katalytiker*, **1995**.
- [Herzog1997] B. Herzog, N. Wohlers, R. Schlögl, *Mikrochim. Acta [Suppl.]* 14, 703-704, **1997**.
- [Hodnett1984] B. K. Hodnett, J. B. Moffat, *Journal of Catalysis* 88, 253-263, **1984**.
- [Hodnett1985] B. K. Hodnett, J. B. Moffat, *Journal of Catalysis* 91, 93-103, **1985**.
- [Hundal2009] G. Hundal, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, *Polyhedron* 28, 2450-2458, **2009**.
- [Huynh2009] Q. Huynh, Y. Schuurman, P. Delichere, S. Loridant, J.M.M. Millet, *Journal of Catalysis* 261, 166-176, **2009**.
- [Ilkenhans1995] T. Ilkenhans, B. Herzog, T. Braun, R. Schlögl, *Journal of Catalysis* 153, 275-292, **1995**.
- [Ilkenhans1996a] T. Ilkenhans, H. Siegert, R. Schlögl, *Catalysis Today* 32, 337-347, **1996**.
- [Ilkenhans1996b] T. Ilkenhans, *Zu den Strukturen katalytisch aktiver Mo-Heteropolysäuren*, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main, **1996**.
- [Jekewitz2012a] T. Jekewitz, N. Blickhan, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, *Catalysis Communication* 20, 25-28, **2012**.
- [Jekewitz2012b] T. Jekewitz, Dissertation, *Über die Performance der heterogen katalysierten Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an modifizierten Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren*, Ernst-Bertl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt, Darmstadt, **2012**.
- [Jentoft2003] F. C. Jentoft, S. Klokishner, J. Kröhnert, J. Melsheimer, T. Ressler, O. Timpe, J. Wienold, R. Schlögl, *Applied Catalysis A: General* 256, 291-317, **2003**.
- [Kampe2007] P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, J. Kunert, A. Drochner, F. Haaß, A. H. Adams, J. Ott, S. Endres, G. Schimanke, T. Buhrmester, M. Martin, H. Fuess, H. Vogel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 3577-3589, **2007**.
- [Kantchev2011] K. Kantchev, Masterarbeit, *Untersuchungen zur Oxidation von ungesättigten Aldehyden an Heteropolysäuren*, Ernst-Bertl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt, Darmstadt, **2011**.
- [Katamura1981] K. Katamura, T. Nakamura, K. Skata, M. Misono, Y. Yoneda, *Chemistry Letters*, 89-92, **1981**.

- [Kohl2010] S. Kohl, Dissertation, *Oberflächenoxide auf kohlenstoffbasierten Materialien*, Ernst-Bertl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt, Darmstadt, **2010**.
- [Komaya1983] T. Komaya, M. Misono, *Chemistry Letters*, 1177-1180, **1983**.
- [Kozhevnikov1983] I. V. Kozhevnikov, K. I. Matveev, *Appl. Catal.* 5, 135, **1983**.
- [Kozhevnikov1995a] I. V. Kozhevnikov, A. Sinnema, H. van Bekkum, *Catalysis Letters* 34, 213-221, **1995**.
- [Kozhevnikov1995b] I. V. Kozhevnikov, *Catalysis Reviews* 37, 311-352, **1995**.
- [Krauß2000] K. Krauß, *Entwicklung und Einsatz einer DRIFT-Messzelle zur In-situ-Spektroskopie heterogen katalysierter Gasphasenoxidationen*, Ernst-Bertl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt, Darmstadt, **2000**.
- [Krauß2002] K. Krauß, A. Drochner, M. Fehlings, J. Kunert, H. Vogel, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 177, 237-245, **2002**.
- [Kunert2003] J. Kunert, *Untersuchungen zur Acroleinoxidation am Mo/V/W-Mischoxidsystem*, Ernst-Bertl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt, Darmstadt, **2003**.
- [Lee2008] K.-Y. Lee, M. Misono *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Auflage, 2.3.13, 318-341, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [Lyhamn1976a] L. Lyhamn, S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, J. Brunvoll, *Spectroscopy letters: An International Journal for Rapid Communication* 9(12), 859-864, **1976**.
- [Lyhamn1976b] L. Lyhamn, S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, J. Brunvoll, *Zeitschrift für Naturforschung A* 31, 1589 – 1600, **1976**.
- [Marchal1993] C. Marchal, A. Davidson, R. Thouvenot, G. Hervé, *Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (17), 3301-3306, **1993**.
- [Marosi2003] L. Marosi, O. Areán, *Journal of Catalysis* 213, 235-240, **2003**.
- [McDonald1959] R. A. McDonald, S. A. Shrader, D.R. Stull, *J. Chem. Eng. Data* 311-313, **1959**.
- [Melsheimer2002] J. Melsheimer, J. Kröhnert, R. Ahmad, S.Klokishner, F.C. Jentoft, G. Mestl, R. Schlögel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 2398-2408, 2002.
- [Mestl2001] G. Mestl, T. Ilkenhans, D. Spielbauer, M. Dieterle, O. Timpe, J. Kröhnert, F. Jentoft, H. Knözinger, R. Schlögl, *Applied Catalysis A: General* 210, 13-34, **2001**.
- [Micek2009] A. Micek-Illnicka, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 308, 1-14, **2009**.
- [Misono1981] M. Misono, K. Sakata, Y. Yoneda, W.Y. Lee, Proc. 7th Intern. Congr. Catal., Tokyo, 1980, 1047, Kodansha (Tokyo)-Elsevier (Amsterdam), **1981**.
- [Misono1987] M. Misono, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* 29 (2&3), 269-321, **1987**.
- [Misono1988] M. Misono, T. Okuhara, N. Mizuno, *Successful Design of Catalysts*, 267-278, **1988**.
- [Misono1991] M. Misono, N. Mizuno, H. Mori, K. Y. Lee, J. Jiao, T. Okuhara, *Structure-Activity and Selectivity Relationships in Heterogeneous Catalysis*, 1991.
- [Misono1992] M. Misono, *Catalysis Letters* 12, 63-72, **1992**.

- 
- [Mizuno1990] N. Mizuno, T. Watanabe, H. Mori, M. Misono, *J. Catal.* 123, 157, **1990**.
- [Mizuno1991] N. Mizuno, T. Watanabe, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 64, 243-247, **1991**.
- [Mizuno1998] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* 98, 199–217, **1998**.
- [Moffat1985] J.B. Moffat, *Studies in Surface Science (Catalysis by Acids and Bases)* 20, 157-166, **1985**.
- [Müller2008] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [Muneyama1994] E. Muneyama, A. Kunishigea, K. Ohdanb, M. Ai, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 89, no. 3, pp. 371-381, **1994**.
- [Nair2010] H. Nair, J. T. Miller, E. A. Stach, C. D. Baertsch, *Journal Of Catalysis* 270, 40-47, **2010**.
- [Ohlig2012] D. Ohlig, *Heteropolysäurenkatalysierte Oxidation von Methacrolein -Kinetische Untersuchungen und Charakterisierung-*, Bachelorarbeit, TU Darmstadt, **2012**.
- [Okuhara1981] T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, M. Misono, Y. Yoneda, *Chemistry Letters*, 391-394, **1981**.
- [Petzoldt1999] J. Petzoldt, Dissertation, *Kinetische Untersuchung der Oxidation von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden für die gezielte Entwicklung eines Katalysatorsystems zur Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure*, Ernst-Bertl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt, Darmstadt, **1999**.
- [Pope1983] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, Springer, 1983.
- [Ressler2005] T. Ressler, O. Timpe, F. Girgsdies, J. Wienold, T. Neisius, *Journal of Catalysis* 231, 279-291, **2005**.
- [Rocchiccioli1976] C. Rocchiccioli-Deltcheff, T. Thouvenot, R. Franck, *Spectrochimica Acta* 32A, 587-597, **1976**.
- [Roch2000a] C. Marchal-Roch, N. Laronze, N. Guillou, A. Tézé, G. Hervé, *Applied Catalysis A: General* 199, 33-44, **2000**.
- [Roch2000b] C. Marchal-Roch, N. Laronze, N. Guillou, A. Tézé, G. Hervé, *Applied Catalysis A: General* 203, 143-150, **2000**.
- [Roch2000c] C. Marchal-Roch, N. Laronze, R. Villanneau, N. Guillou, A. Tézé, G. Hervé, *Journal of Catalysis* 190, 173-181, **2000**.
- [Röhm1992] Röhm GmbH, *Katalytische Oxidation von Isobutan zu Methacrylsäure und Methacrolein*, Patent - DE 42 40 085 A1, **1992**.
- [Röhm1993] Röhm GmbH, *Katalytische Oxidation von Isobutan zu Methacrylsäure und Methacrolein*, Patent - EP 0 600 333 B1, **1993**.
- [Sakata1980] K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *Chemistry Letters*, 151-154, **1980**.
- [Sanfiz2008] A.C. Sanfiz, T. W. Hansen, F. Girgsdies, O. Timpe, E. Röder, T. Ressel, A., Trunschke, R. Schlögel, *Top Catal* 50, 19-32, **2008**.
- [Sasca2013] V. Z. Sasca, O. Verdes, L. Avram, A. Popa, A. Erdöhelyi, A. Oszko, *Applied Catalysis A: General* 451, 50-57, **2013**.



- 
- [Selyama1985] T. Selyama, N. Yamazoe, K. Eguchi, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* **1985**, 24, 19-27.
- [Selyama1985] T. Selyama, N. Yamazoe, K. Eguchi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24, 19-27, **1985**.
- [Serwicka1987] W.M. Serwicka, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 152, 105-112, **1987**.
- [Serwicka1989] W.M. Serwicka, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 165, 95-101, **1989**.
- [Southward1995] B. W. L. Southward, J. S. Vaughan, C. T. O'Connor, *Journal Of Catalysis* 153, 293-303, **1995**.
- [SysKem2011] *Sicherheitsdatenblatt: Methacrylsäure stabilisiert*, SysKem Chemie, Wuppertal. **2011**.
- [Tatibouet1996] J. M.-Tatibouet, C. Montalescot, K. Brückman, *Applied Catalysis A: General* **1996**, 138, 1-6.
- [Tsigdinos1974] G. A. Tsigdinos, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* 13, 4, 267-274, **1974**.
- [Tsigdinos1978] G. A. Tsigdinos, *Topics in Current Chemistry*, 1-64, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1978**.
- [Tsuneki1978] H. Tsuneki, H. Niiyama, E. Echigoya, *Chemistry Letters*, 645-648, **1978**.
- [Ullmann2007] *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, 7. Auflage, Viley-VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **2007**.
- [Vedrin1996] J.C. Vedrin, J. M. M. Millet, J.-C. Volta, *Catalysis Today* 32, 115-123, **1996**.
- [Wang1995] S.-H. Wang, S. A. Jansen, D. J. Singh, *Journal Of Catalysis* 154, 137-150, **1995**.
- [Watzenberger1991] O. Watzenberger, Th. Haeberle, D.T. Lynch, G. Emig, *Catalyst Deactivation* 68, 441-448, **1991**.
- [Watzenberger1992] O. Watzenberger, G. Emig, *Studies in Surface Science and Catalysis* 72, 71-80, **1992**.
- [Weidmann1992] M. Weidmann, *Dissertation*, TH Darmstadt, **1992**.
- [Weismantel1996] L. Weismantel, G. Emig *Chemie Ingenieur Technik* 68, 721-723, **1996**.
- [Wienold2003] J. Wienold, O. Timpe, T. Ressler, *Chem. Eur. J.* 9, 6007-6017, **2003**.
- [Zecchina2005] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 1627-1642, **2005**.

### Anmerkung zur Zitierweise:

Literaturstelle vor dem Punkt

Satz wird zitiert

Literaturstelle nach dem Punkt

Absatz oder Sätze bis zur voranstehenden Literaturstelle werden zitiert



## 11 Anhang

### 11.1 Stoffdaten

Tabelle 11-1: Verwendete Chemikalien.

Stoff	Zusammensetzung	Hersteller	CAS	Molmasse	Reinheit
AHM	$\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}\text{x}4\text{H}_2\text{O}$	Fluka	12054-85-2	1235,86	99 %
AMV	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	Carl Roth	7803-55-6	116,98	99,8 %
Cäsiumnitrat	$\text{CsNO}_3$	Sigma Aldrich	7789-18-6	194,91	99 %
Phosphorsäure	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Carl Roth	7664-38-2	98,00	$\geq 85$ %
Salpetersäure	$\text{HNO}_3$	Carl Roth	7697-37-2	63,01	$\geq 65$ %
Schwefelsäure	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Acros Organics	7664-93-9	95,07	96 % $\pm 0,15$
AMW	$\text{NH}_4\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	2774-13-6	3280,27	$\text{H}_2\text{O}$ - Gehalt $> 85\%$
VSH	$\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fisher Scientific	123334-20-3	260,28	
VE-Wasser	$\text{H}_2\text{O}$	TU Darmstadt (Entsalzungsanlage FB Chemie)		18,02	
PTZ	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NHS}$	Merck-Suchard	92-84-2	199,3	99 %
Platinkatalysator auf $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Shimadzu Corp.			
Molsieb 4 Å	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O})$	Acros	70955-01-0		
$\text{H}_2^{18}\text{O}$	$\text{H}_2^{18}\text{O}$	Sigma Aldrich	14314-42-2	19,96	$> 97$ %
$^{18}\text{O}_2$	$^{18}\text{O}_2$	Sigma Aldrich	32767-18-3		$> 97$ %
MAC	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	BASF SE		70,09	
MAS	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	Acros Organics	79-41-4	86,06	$\geq 99,5$

### 11.2 Eingesetzte Chemikalienmengen bei der Präparation

#### 11.2.1 Kristallisation

Tabelle 11-2: Einwaagen der Ansätze zur Herstellung der Heteropolysäuren mittels Kristallisation in 24 ml (K1) und 35ml (K2) VE  $\text{H}_2\text{O}$ .

Bezeichnung	Ziel-Stöchiometrie	Einwaagen / g	
K1	$\text{H}_2\text{Cs}_2\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x$	Mo-Präkursor:	19,18
		V-Präkursor:	1,15
		P-Präkursor (45%ig):	2,13
		Cs-Präkursor:	3,85
K2	$\text{H}_2\text{Cs}_2\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x$	Mo-Präkursor:	19,18
		V-Präkursor:	1,15
		P-Präkursor (45%ig):	2,13
		Cs-Präkursor:	3,85

## 11.2.2 Sprühtrocknung

**Tabelle 11-3:** Einwaagen der Ansätze zur Herstellung der Heteropolysäuren der Wolframvariationsreihe mittels Sprühtrocknung in 1500 ml VE H<sub>2</sub>O.

Bezeichnung	Ziel-Stöchiometrie	Einwaagen / g	
Cs <sub>2</sub> HPA	H <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> Mo <sub>11</sub> VPO <sub>x</sub>	Mo-Präkursor:	28,781
		V-Präkursor:	1,721
		P-Präkursor:	3,198
		Cs-Präkursor:	5,777
W <sub>1</sub> HPA	H <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> W <sub>1</sub> VPO <sub>x</sub>	Mo-Präkursor:	25,086
		V-Präkursor:	1,648
		W-Präkursor:	4,499
		P-Präkursor:	3,063
		Cs-Präkursor:	5,539
W <sub>2</sub> HPA	H <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> Mo <sub>9</sub> W <sub>1</sub> VPO <sub>x</sub>	Mo-Präkursor:	21,683
		V-Präkursor:	1,583
		W-Präkursor:	8,643
		P-Präkursor:	2,943
		Cs-Präkursor:	5,320
W <sub>5</sub> HPA	H <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> W <sub>5</sub> VPO <sub>x</sub>	Mo-Präkursor:	12,920
		V-Präkursor:	1,415
		W-Präkursor:	16,503
		P-Präkursor:	2,630
		Cs-Präkursor:	4,755
W <sub>11</sub> HPA	H <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> W <sub>11</sub> VPO <sub>x</sub>	W-Präkursor:	29,950
		V-Präkursor:	1,168
		P-Präkursor:	2,169
		Cs-Präkursor:	3,922

**Tabelle 11-4:** Einwaagen der Ansätze zur Herstellung der Modellkatalysatoren mittels Sprühtrocknung in 1500 ml VE H<sub>2</sub>O.

Bezeichnung	Ziel-Stöchiometrie	Einwaagen / g	
Cs <sub>1</sub> HPA-1	H <sub>3</sub> Cs <sub>1</sub> Mo <sub>11</sub> VPO <sub>x</sub>	Mo-Präkursor:	30,761
		V-Präkursor:	1,838
		P-Präkursor:	3,088

		Cs-Präkursor:	3,414
Cs <sub>2</sub> HPA-1	H <sub>2</sub> Cs <sub>2,5</sub> Mo <sub>11</sub> VPO <sub>x</sub>	Mo-Präkursor:	27,878
		V-Präkursor:	1,665
		P-Präkursor:	6,995
		Cs-Präkursor:	3,095
Cs <sub>1</sub> HPA-2	H <sub>3</sub> Cs <sub>1</sub> Mo <sub>11</sub> VPO <sub>x</sub>	Mo-Präkursor:	30,760
		V-Präkursor:	1,838
		P-Präkursor:	3,087
		Cs-Präkursor:	3,415
Cs <sub>2</sub> HPA-2	H <sub>2</sub> Cs <sub>2,5</sub> Mo <sub>11</sub> VPO <sub>x</sub>	Mo-Präkursor:	27,877
		V-Präkursor:	1,666
		P-Präkursor:	6,995
		Cs-Präkursor:	3,095
Cs <sub>1</sub> HPA-3	H <sub>3</sub> Cs <sub>1</sub> Mo <sub>11</sub> VPO <sub>x</sub>	Mo-Präkursor:	30,760
		V-Präkursor:	1,838
		P-Präkursor:	3,087
		Cs-Präkursor:	3,415

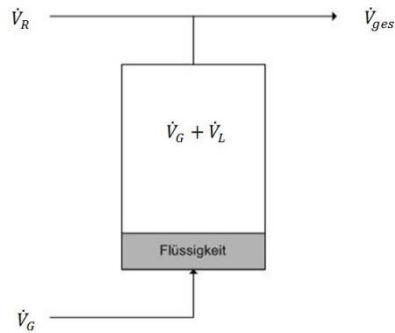
### 11.2.3 Hydrothermalsynthese

**Tabelle 11-5:** Einwaagen der Ansätze zur Herstellung der Heteropolysäuren mittels Kristallisation in 120 ml VE H<sub>2</sub>O.

Bezeichnung	Ziel-Stöchiometrie	Einwaagen / g	
HT	H <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub> Mo <sub>11</sub> VPO <sub>x</sub>	Mo-Präkursor:	5,743
		V-Präkursor (VSH):	0,762
		P-Präkursor:	0,638
		Cs-Präkursor:	1,153

### 11.3 Sättigereinstellungen, verwendete Dampfdruckkurven und Antoine-Parameter

In Abb. 11-1 ist der Bilanzraum des Sättigers dargestellt. Von dem gewählten Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}_{ges}$  wird ein Teilstrom  $\dot{V}_G$  durch den Sättiger geleitet und in der Hauptleitung mit einem weiteren Gasstrom  $\dot{V}_R$  vereinigt.



**Abb. 11-1:** Bilanzraum Sättiger [Contiu2011].

Mit Hilfe der **Gleichung 11-1** lässt sich für die gewählten Einstellungen, wie Volumenanteil der Komponente und den einzelnen Volumenströmen, der Dampfdruck der flüssigen Komponente als Funktion des Inertgasstroms berechnen.

$$p_L^* = \frac{p_{ges}}{\frac{\dot{V}_G}{\varphi_L \cdot \dot{V}_{ges}} - 1}$$

**Gleichung 11-1**

Die für die Einstellung der Sättiger benötigten Temperaturen werden aus den Dampfdruckkurven der Komponenten entnommen. Die verwendeten Dampfdruckkurven von MAC und MAS wurden mit Hilfe des Simulationsprogrammes *Aspen* berechnet.

**Tabelle 11-6:** Betriebsparameter der verwendeten Sättiger und die bei einem Gesamtvolumenstrom von 20 Nml min<sup>-1</sup> resultierenden Gasphasenkonzentrationen im Feed.

	Methacrolein	Methacrylsäure	Acrolein	Acrylsäure
<b>Temperatur 1. Stufe</b>	11,7 °C	88,8 °C	-0,5 °C	72,0 °C/70,0 °C
<b>Temperatur 2. Stufe</b>	11,0 °C	90,0 °C	-2,0 °C	68,0 °C
<b>Trärgasstrom</b>	9,0 Nml min <sup>-1</sup>	9,0 Nml min <sup>-1</sup>	9,39 Nml min <sup>-1</sup>	9,0 Nml min <sup>-1</sup>
$\varphi$	5 % (l l <sup>-1</sup> )	3 % (l l <sup>-1</sup> )	5 % (l l <sup>-1</sup> )	3 % (l l <sup>-1</sup> )

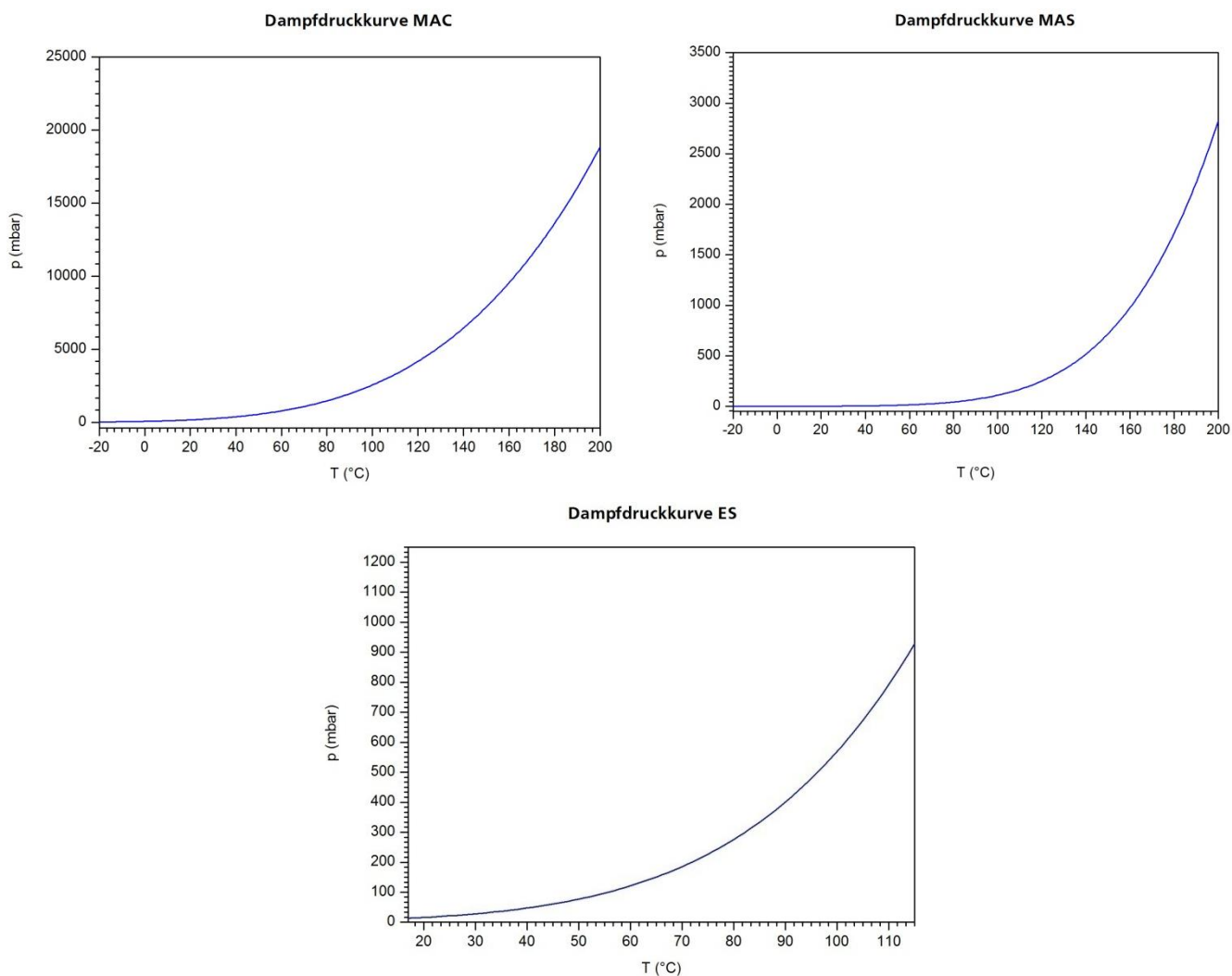
Die Berechnung des Dampfdruckes von ES erfolgte über die Antoine-Gleichung, die dafür nötigen Parameter wurden der Literatur entnommen (siehe **Tabelle 11-7**). Die Dampfdruckkurven aller kalibrierten Komponenten sind in **Abb. 11-2** abgebildet. Der Volumenstrom wird so gewählt, dass die Sättigertemperatur nicht die Leistungskapazität der eingesetzten Thermos- und Kryostate übersteigt.

Antoine-Gleichung:  $\log_{10} p = A - \frac{B}{T+C}$

**Gleichung 11-2**

**Tabelle 11-7:** Antoine-Parameter für Essigsäure: [McDonald1959]

T / K	A	B	C
290,26 - 391,01	4,68206	1642,54	-39,764



**Abb. 11-2:** Die verwendeten Dampfdruckkurven der Komponenten MAC, MAS und ES.

### Wassersättiger TG/DTA

Da eine Temperierung unter 40  $^{\circ}\text{C}$  vom Thermostaten nicht zufriedenstellend geregelt werden kann und bei einer Temperatur über 80  $^{\circ}\text{C}$  das Wasser zu schnell verdampft, wurden die Volumenströme durch den Sättiger so gewählt, dass die Thermostattemperatur über 40  $^{\circ}\text{C}$  und unter 80  $^{\circ}\text{C}$  liegt.

**Tabelle 11-8:** Betriebsparameter der Wassersättiger an der TG/DTA-Anlage bei einem Gesamtvolumenstrom von 100 ml/min und einem Luftdruck von 1,013 bar. (Antoine-Parameter: A: 4.6543, B: 1435.264, C: -64.848)

$V_{\text{Ar, Zmischstrom}}$ / ml/min	$V_{\text{Ar, Sättiger}}$ / ml/min	$\phi_{\text{H}_2\text{O}}$ / % ( $\text{l l}^{-1}$ )	$p_{\text{H}_2\text{O}}^*$ / bar	$\log_{10}(p_{\text{H}_2\text{O}}^*)$	$T$ / K	$T$ / $^{\circ}\text{C}$
89	10	0.01	0.092	-1.036	317.09	43.9
75	20	0.05	0.203	-0.693	333.24	60.1
70	20	0.1	0.338	-0.472	344.86	71.7
65	20	0.15	0.434	-0.362	350.95	77.8
45	35	0.2	0.368	-0.434	346.93	73.8
40	35	0.25	0.422	-0.375	350.25	77.1
25	45	0.3	0.405	-0.392	349.25	76.1

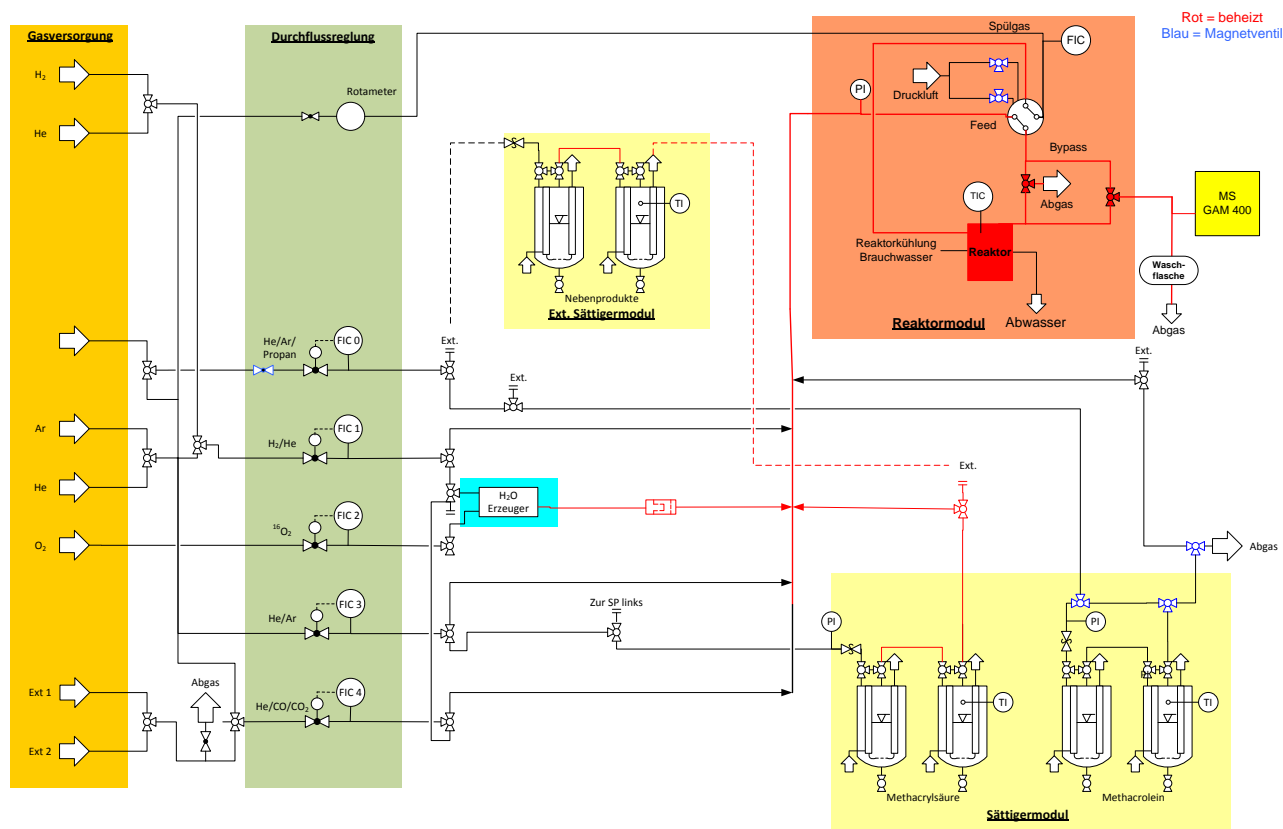
## Wassersättiger DRIFTS

Die Sättigereinstellungen an der DRIFTS–Apparatur wurden zuerst berechnet und anschließend mittels auskondensieren des Wassers überprüft. Da Anlagen bedingt geringfügige Abweichungen auftraten, wurden die Temperaturen und Volumenströme angepasst. Die resultierenden Sättigereinstellungen können **Tabelle 11-9** entnommen werden.

**Tabelle 11-9:** Betriebsparameter der Wassersättiger an der DRIFTS–Anlage bei einem Gesamtvolumenstrom von 100 ml/min und einem Luftdruck von 1,013 bar. (Antoine–Parameter: A: 4.6543, B: 1435.264, C: -64.848)

$V_{Ar, \text{Zumischstrom}} / \text{ml min}^{-1}$	$V_{Ar, \text{Sättiger}} / \text{ml min}^{-1}$	$\phi_{H_2O} / \% (l l^{-1})$	$T / ^\circ\text{C}$
92,2	6,8	0.01	40
81	14	0.05	63
73	20	0.7	66
70,9	19,1	0.1	71

## 11.4 Anlagenfließbilder



**Abb. 11-3:** Fließbild der instationär betriebenen Anlage mit *Online*-MS-Analytik Betriebsweise ohne SSITKA.



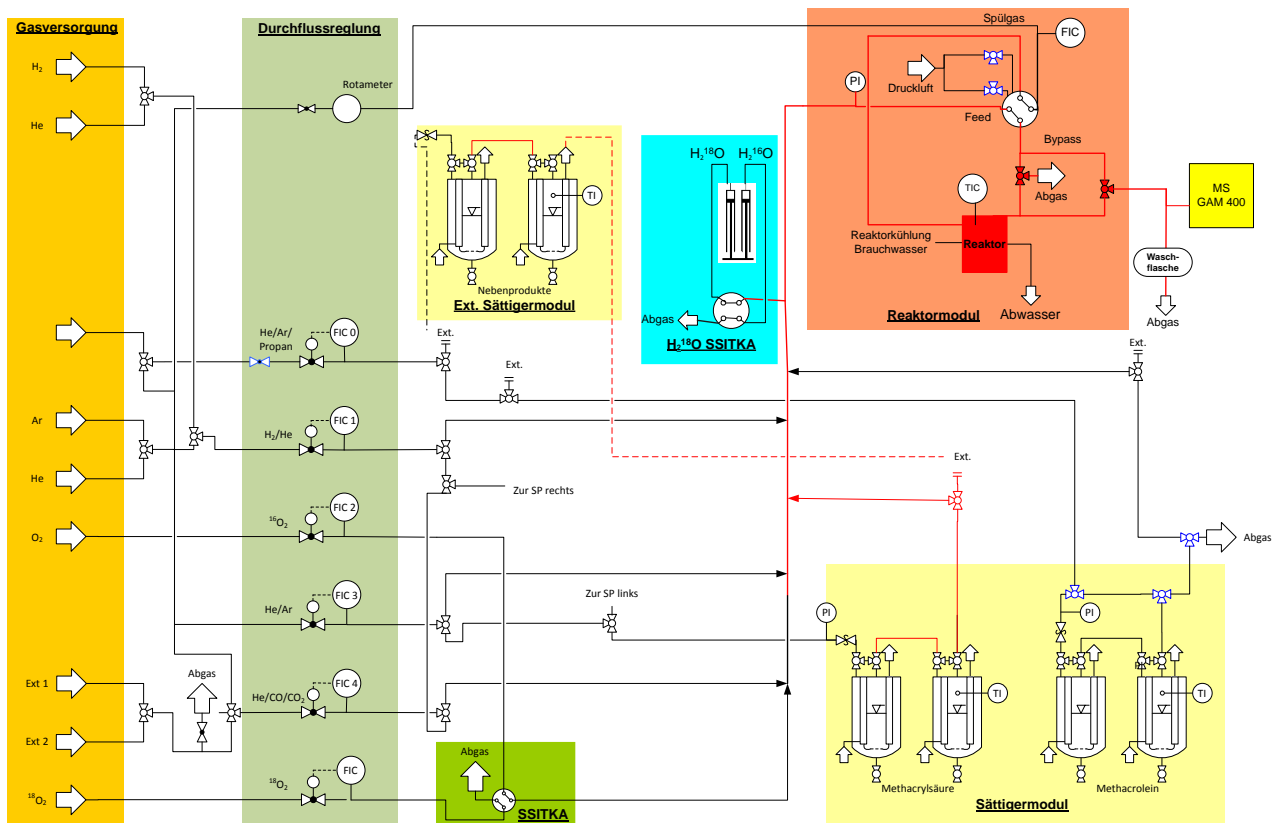


Abb. 11-4: Fließbild der instationär betriebenen Anlage mit *Online*-MS-Analytik Betriebsweise mit SSITKA Modifikationen.

## 11.5 Verwendete QMS-Matrizen und Parameter

### 11.5.1 TP-Experimente

Tabelle 11-10: Für TP-Experimente verwendete Matrix aus Komponenten und Massen.

Komponente	zugeordnete Masse / u								
	2	4	18	28	32	44	60	70	86
H <sub>2</sub>	X								
He		X							
H <sub>2</sub> O			X						
CO				X					
O <sub>2</sub>					X				
CO <sub>2</sub>				X		X			
ES			X	X		X	X		
MAC				X	X			X	
MAS						X			X

**Tabelle 11-11:** Für TP-Experimente verwendete QMS-Parameter. Als Detektor wird der SEV verwendet.

„mass“	
Dwell	0,5 s
Res.	25
Threshold	-
Zero Mass	OFF
„amplifier“	
Amp. Mode	Auto D
Amp. Range	-
Range-L.	E-10
Calibration	-
Filter	-
Pause Cal.	2,0
Gain	-
Baseline shift	0,00E+00

### 11.5.2 SSITKA-Experimente

**Tabelle 11-12:** Für SSITKA-Experimente verwendete Matrix aus Komponenten und Massen. Orange hinterlegte Massen werden manuell eingetragen. Gelb hinterlegte Komponenten werden bei den jeweiligen SSITKA-Experimenten kalibriert und ansonsten manuell eingetragen. Das rosa hinterlegte  $^{1618}\text{O}_2$  ist in Matrix 4, welche Standardmäßig verwendet wird nicht vorhanden, nur in Matrix 3. Bei  $\text{O}_2$ -SSITKA wird für die Komponente  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  nur die m/z 20 eingetragen, die m/z 18 ist nur durch Kalibrierung dieser Komponente erhältlich.

	zugeordnete Masse / u																				
Komp.	2	4	18	20	28	30	32	34	36	44	46	48	58	60	62	64	70	72	86	88	90
H <sub>2</sub>	X																				
He		X																			
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O			X																		
H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O			X	X																	
C <sup>16</sup> O					X																
C <sup>18</sup> O						X															
<sup>16</sup> 16O <sub>2</sub>							X														
<sup>16</sup> 18O <sub>2</sub>								Ø X													
<sup>18</sup> 18O <sub>2</sub>									X												
C <sup>16</sup> 16O <sub>2</sub>					X					X											
C <sup>16</sup> 18O <sub>2</sub>					½X	½X					X										

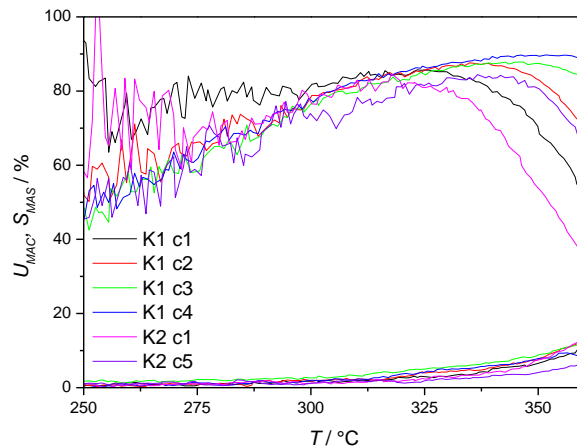
$C^{1818}O_2$						X						X								
$^{1616}ES$			X			X				X				X						
$^{1618}ES$			$\frac{1}{2}X$	$\frac{1}{2}X$		$\frac{1}{2}X$	$\frac{1}{2}X$				X				X					
$^{1818}ES$				X			X					X				X				
$^{16}MAC$					X												X			
$^{18}MAC$						X											X			
$^{1616}MAS$										X			X					X		
$^{1618}MAS$											X		X						X	
$^{1818}MAS$												X	X							X

**Tabelle 11-13:** Für TP-Experimente verwendete QMS-Parameter. Als Detektor wird der SEV verwendet.

„mass“	
Dwell	50 ms
Res.	25
Treshold	-
Zero Mass	OFF
„amplifier“	
Amp. Mode	Auto D
Amp. Range	-
Range-L.	E-10
Calibration	-
Filter	-
Pause Cal.	1,0
Gain	-
Baseline shift	0,00E+00

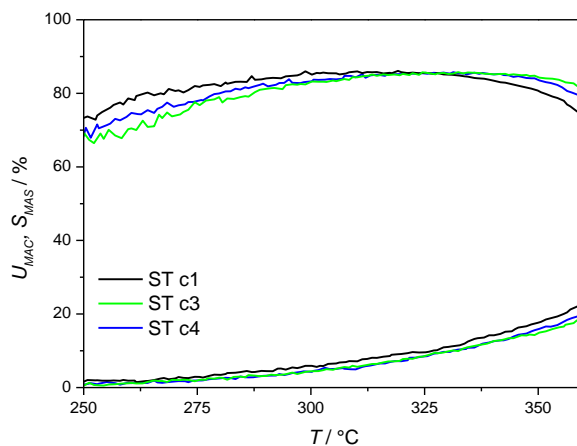
## 11.6 Ergänzende Angaben zu den Kalzinierbedingungen

Im Folgenden sind die Selektivitäten zu MAS und die Umsätze an MAC sowohl für zwei kristallisierte (in **Abb. 11-5**), als auch für einen sprühgetrockneten Katalysator (in **Abb. 11-6**) der Ziel-Stöchiometrie  $H_2Cs_2Mo_{11}PVO_{40}$  gegen die Temperatur aufgetragen dargestellt. In **Abb. 11-5** ist für die nach der Kristallisationsmethode 1 (K1) kristallisierten HPAs zu sehen, dass die Kalziniermethoden c1 und c2, mit jeweils nur einem Temperaturplateau, zu deutlich schlechteren MAS-Selektivitäten als die Methoden c3 und c4, welche zwei Temperaturplateaus beinhalten, führen. Die Umsätze der HPAs K1 und K2, welche mit den Kalziniermethoden c1-c4 behandelt wurden, liegen alle in einem vergleichbaren Bereich. Das Programm c5 mit nur einem Temperaturplateau und einer niedrigeren Heizrate von  $1\text{ K min}^{-1}$  führt bei der K2-HPA zu einem deutlich niedrigeren Umsatz an MAC, somit ist diese Kalziniermethode nicht geeignet.



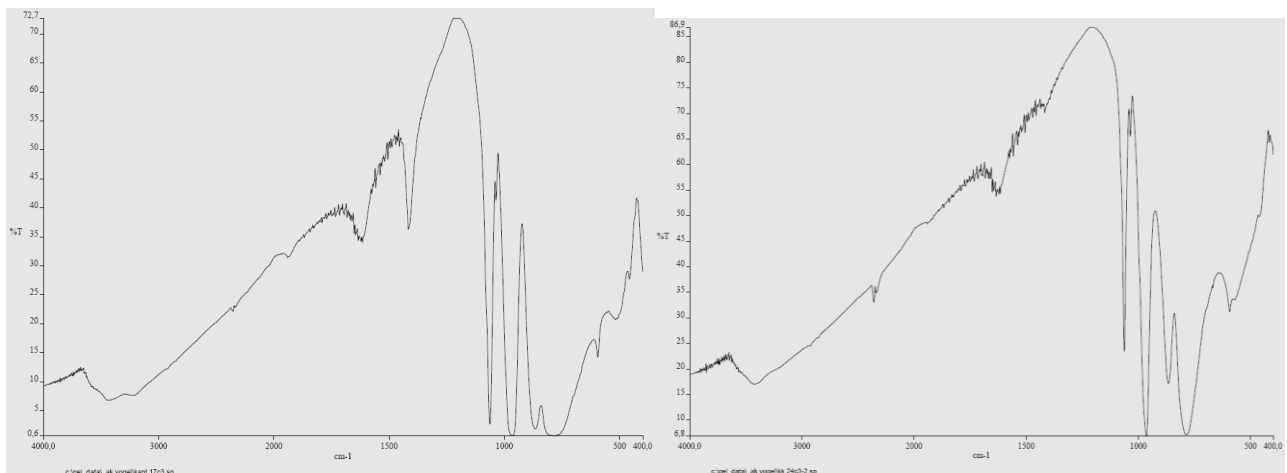
**Abb. 11-5:** Vergleich der Kalzinationsmethoden c1, c2, c3, c4 und c5 an HPAs mit der Ziel-Stöchiometrie  $\text{H}_2\text{Cs}_2[\text{Mo}_{11}\text{PVO}_{40}]$  mittels Kristallisationsmethode 1 bzw. 2 hergestellt und unterschiedlich kalziniert. 50 mg HPA vermessen mit TPReaktionsmethode 1, aufgetragenen MAC-Umsatz und MAS-Selektivität in Abhängigkeit der Temperatur.

Bei der sprühtrockneten HPA, welche in **Abb. 11-6** gezeigt wird, ist kein signifikanter Unterschied in der Performance der mit den Kalziniermethoden c1, c3 und c4 kalzinierten Katalysatoren zu erkennen.

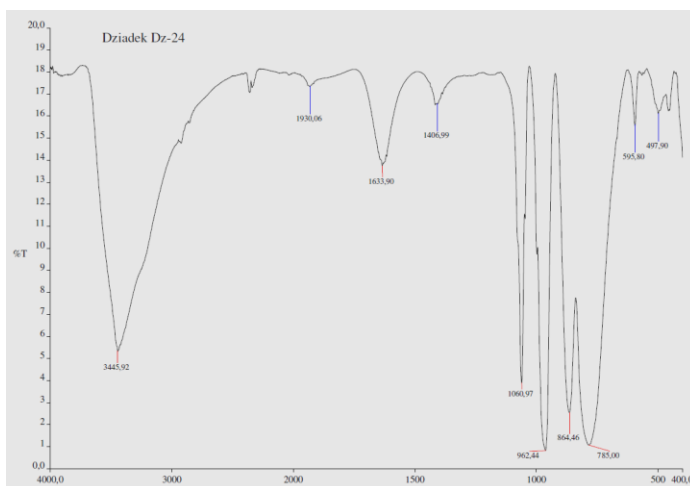


**Abb. 11-6:** Vergleich der Kalzinationsmethoden c1, c3 und c4 an Katalysatoren mit der Ziel-Stöchiometrie  $\text{H}_2\text{Cs}_2[\text{Mo}_{11}\text{PVO}_{40}]$  mittels Sprühtrocknung und anschließender Kalzination hergestellt. 50 mg HPA vermessen mit TPReaktionsmethode 1, aufgetragenen MAC-Umsatz und MAS-Selektivität in Abhängigkeit der Temperatur.

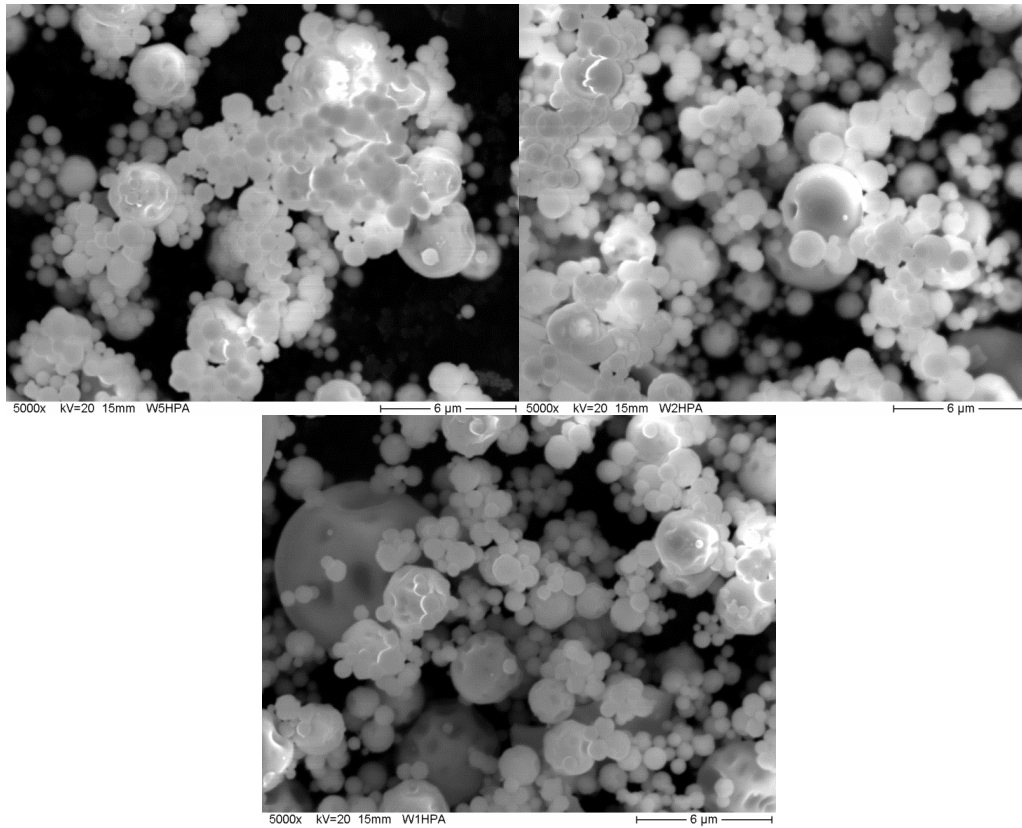
## 11.7 Ergänzende Abbildungen zur Modellkatalysatorermittlung



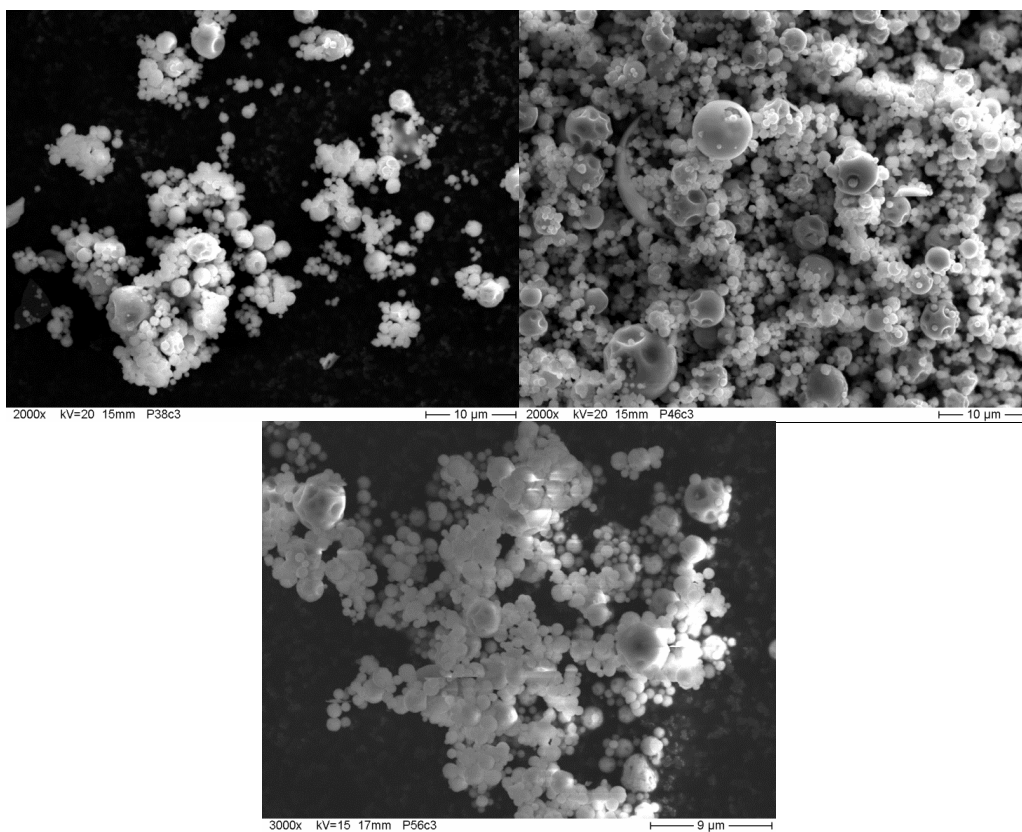
**Abb. 11-7:** IR-Spektrum eines KBr-Presslings bei Raumtemperatur des kristallisierten (links) und des sprühgetrockneten (rechts) Katalysators jeweils mit der Ziel-Stöchiometrie  $\text{H}_2\text{Cs}_2\text{Mo}_{11}\text{VPO}_{40}$ .



**Abb. 11-8:** IR-Spektrum eines KBr-Presslings bei Raumtemperatur des hydrothermal mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hergestellten Katalysators (24h Verweilzeit im HT-Reaktor).

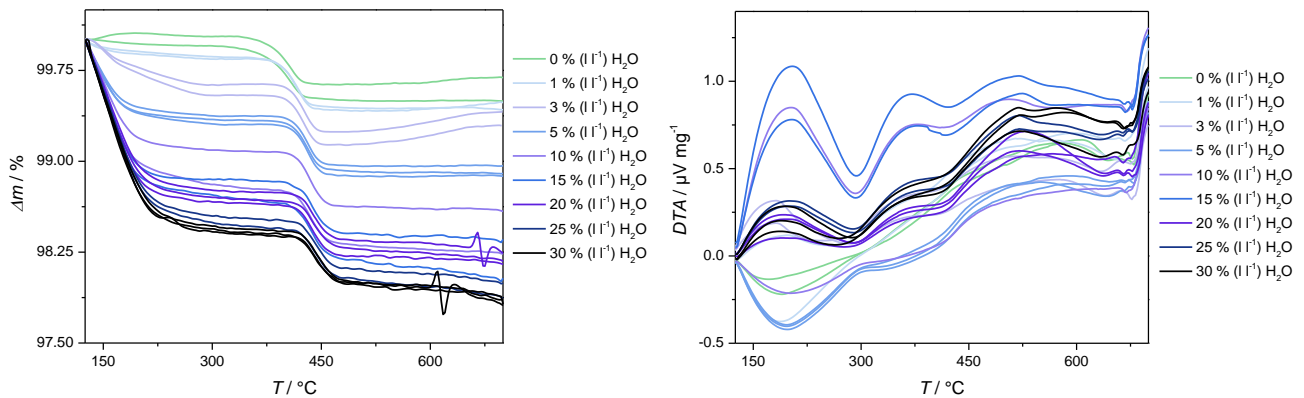


**Abb. 11-9:** REM-Aufnahmen der restlichen Katalysatoren der Wolframvariationsreihe W<sub>5</sub>HPA (oben links), W<sub>2</sub>HPA (oben rechts) und W<sub>1</sub>HPA (unten) bei 5000facher Vergrößerung.

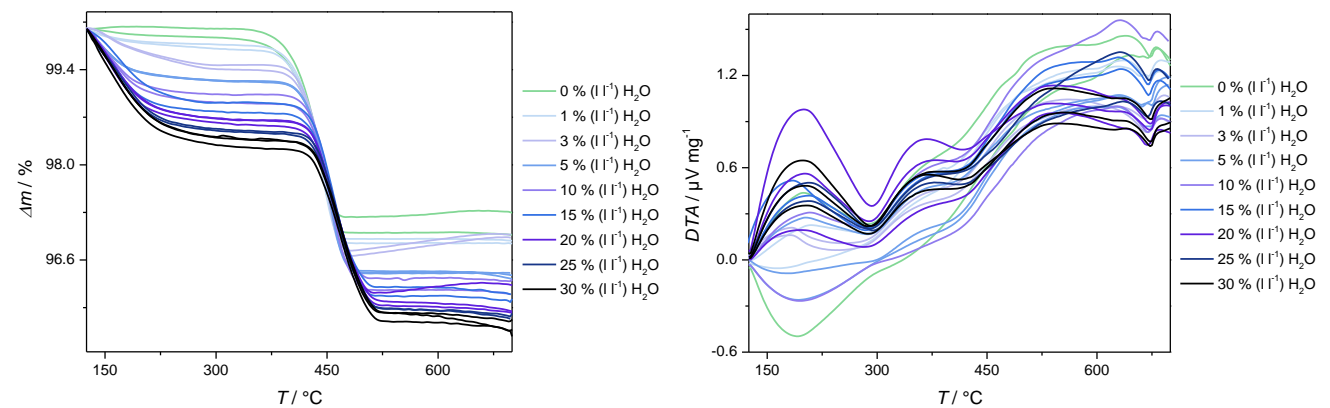


**Abb. 11-10:** REM-Aufnahmen der Modellkatalysatoren Cs<sub>1</sub>HPA-1 (oben links), Cs<sub>1</sub>HPA-2 (oben rechts) bei 2000facher und Cs<sub>2</sub>HPA-2 (unten) bei 3000facher Vergrößerung.

## 11.8 TG/DTA-Messdaten der Wasservariationsmessreihe



**Abb. 11-11:** Ergebnisse der TG/DTA-Analysen von Cs<sub>2</sub>HPA-1 bei Anteilen zwischen 0 und 30 % (l l<sup>-1</sup>) an Wasser im Feed, TG-Verläufe (links), DTA-Verläufe (rechts). [Beißler2013]



**Abb. 11-12:** Ergebnisse der TG/DTA-Analysen von Cs<sub>1</sub>HPA-2 bei Anteilen zwischen 0 und 30 % (l l<sup>-1</sup>) an Wasser im Feed, TG-Verläufe (links), DTA-Verläufe (rechts). [Beißler2013]

**Tabelle 11-14:** Aus den TG- und DTA-Kurven bestimmte Werte T<sub>ab</sub>, T<sub>onset</sub>, T<sub>Zersetzung</sub> und Δm von Cs<sub>2</sub>HPA-1. [Beißler2013]

H <sub>2</sub> O / % (l l <sup>-1</sup> )	T <sub>ab</sub>	T <sub>onset</sub>	T <sub>Zersetzung</sub>	Δm <sub>konst. H<sub>2</sub>O</sub> /m / % (g g <sup>-1</sup> )
0	316	383,4	680,4	-0,44
0	320	382,2	677,1	-0,39
1	344	395,7	665,4	-0,41
1	347	394,5	666,6	-0,42
3	365	407,1	676,6	-0,39
3	367	406,7	675,4	-0,41
5	373	412,8	680,6	-0,42
5	376	412,9	666,9	-0,41
5	375	413,1	676,4	-0,42
10	383	415,6	669,1	-0,45
10	385	415,0	670,9	-0,46
15	388	418,1	668,3	-0,43

15	387	417,0	666,3	-0,47
20	387	419,1	664,9	-0,43
20	391	420,3	666,1	-0,41
20	390	420,4	677,1	-0,40
25	393	422,6	677,3	-0,42
25	392	422,6	664,6	-0,40
30	395	424,2	664,1	-0,41
30	393	423,6	668,0	-0,42
30	394	423,7	664,8	-0,38

**Tabelle 11-15:** Aus den TG- und DTA-Kurven bestimmte Werte  $T_{ab}$ ,  $T_{onset}$ ,  $T_{Zersetzung}$  und  $\Delta m$  von Cs<sub>1</sub>HPA-2. [Beißler2013]

H <sub>2</sub> O / % (l l <sup>-1</sup> )	$T_{ab}$	$T_{onset}$	$T_{Zersetzung}$	$\Delta m_{konst. H_2O/m} / \% (g g^{-1})$
0	323	405,7	673,1	-2,87
0	325	405,5	669,4	-2,77
1	345	412,7	673,6	-2,85
1	349	412,7	670,6	-2,85
3	362	420,8	665,1	-2,73
3	365	420,3	667,9	-2,73
5	369	427,0	660,6	-2,81
5	371	426,3	666,1	-2,80
5	372	426,9	661,9	-2,81
10	376	428,2	669,8	-2,71
10	380	428,7	671,8	-2,74
15	383	430,1	669,8	-2,71
15	386	429,3	670,3	-2,69
20	392	429,3	668,6	-2,53
20	386	429,8	672,1	-2,64
20	389	431,2	673,3	-2,66
25	394	433,7	671,3	-2,60
25	392	432,1	668,6	-2,59
30	398	434,8	674,3	-2,56
30	396	433,7	672,6	-2,55
30	396	434,7	673,1	-2,53



## 11.9 Ergänzende Diagramme zu den SSITKA-Messungen mit MAC

### 11.9.1 $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit MAC ohne Wasserzusatz zur Gasphase

#### 11.9.1.1 Konzentrationsverläufe am Modellkatalysator $\text{Cs}_1\text{HPA-3}$

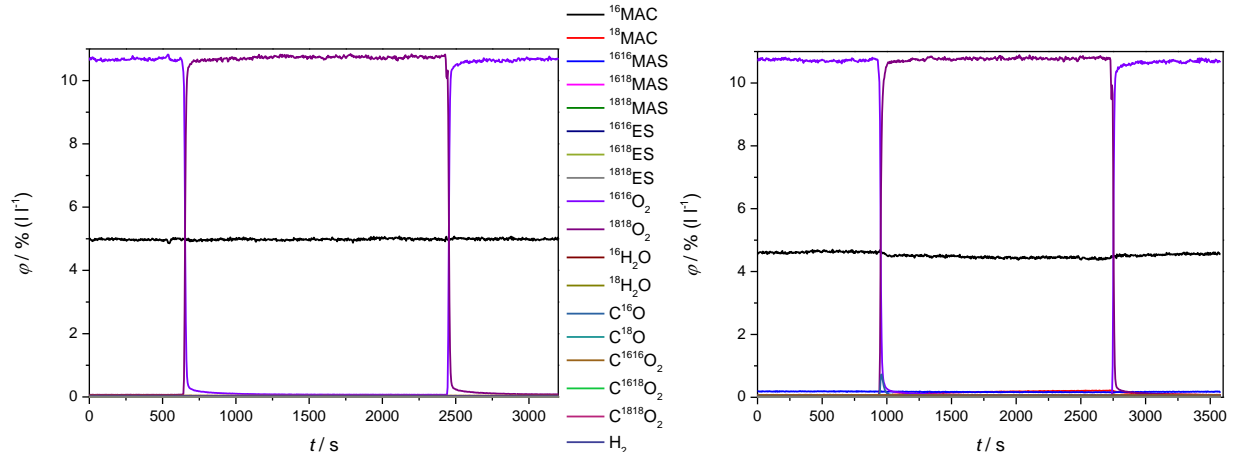


Abb. 11-13: Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 150°C (links) und 305°C (rechts).

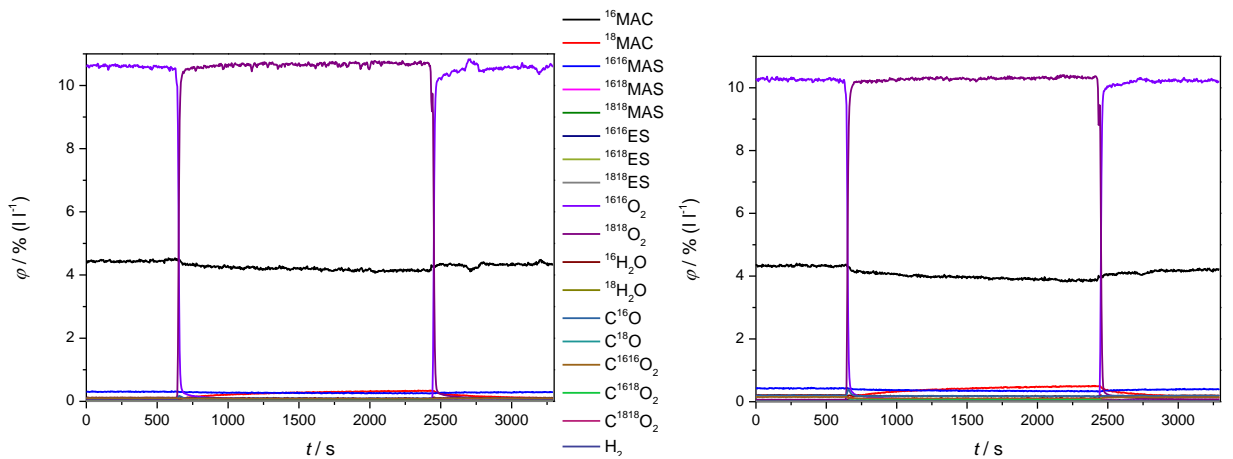


Abb. 11-14: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 320°C (links) und 330°C (rechts).

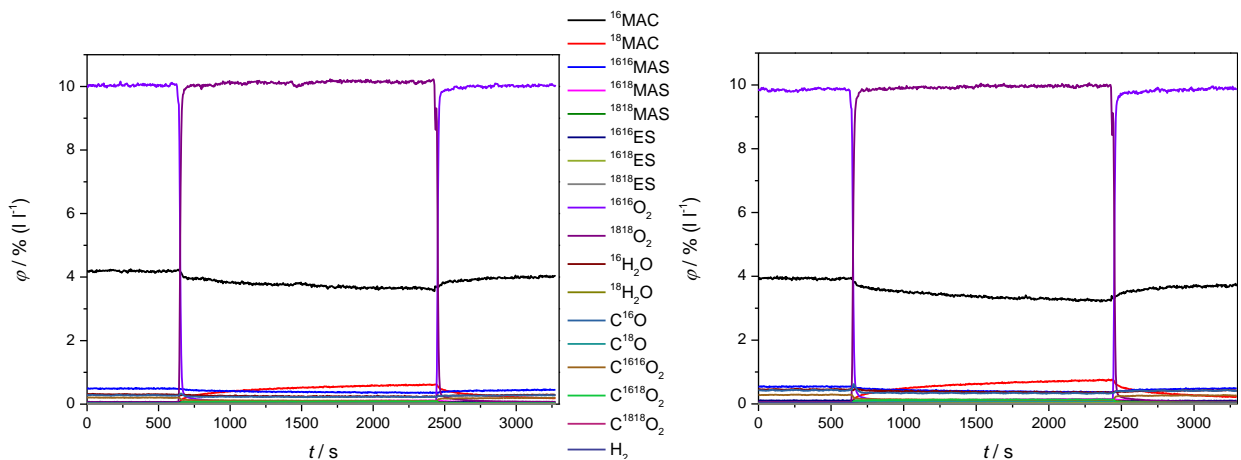


Abb. 11-15: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 335°C (links) und 340°C (rechts).

### 11.9.1.2 Konzentrationsverläufe am Modellkatalysator Cs<sub>2</sub>HPA-2

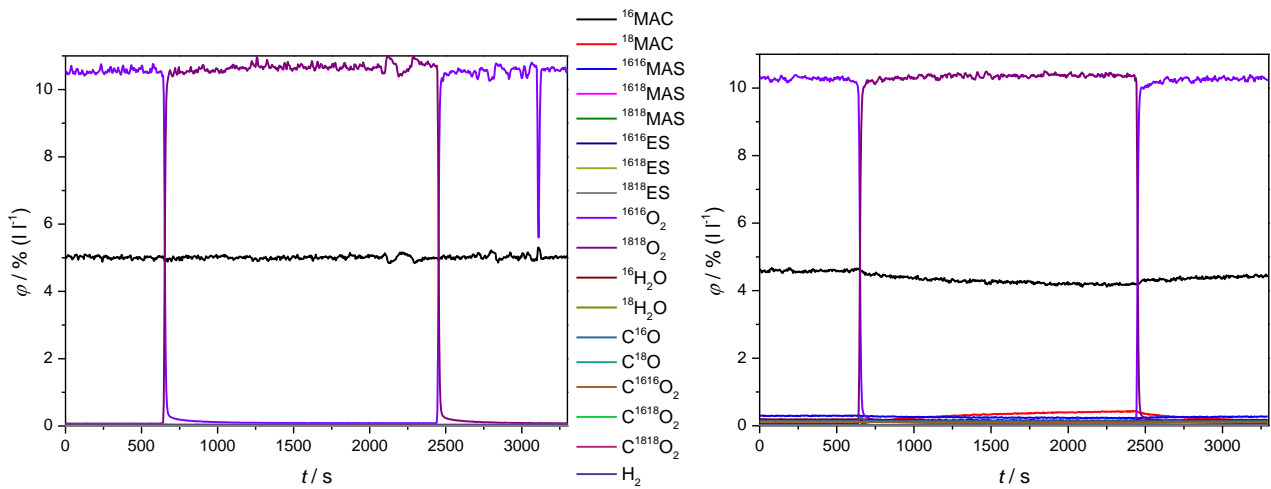


Abb. 11-16: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 150°C (links) und 305°C (rechts).

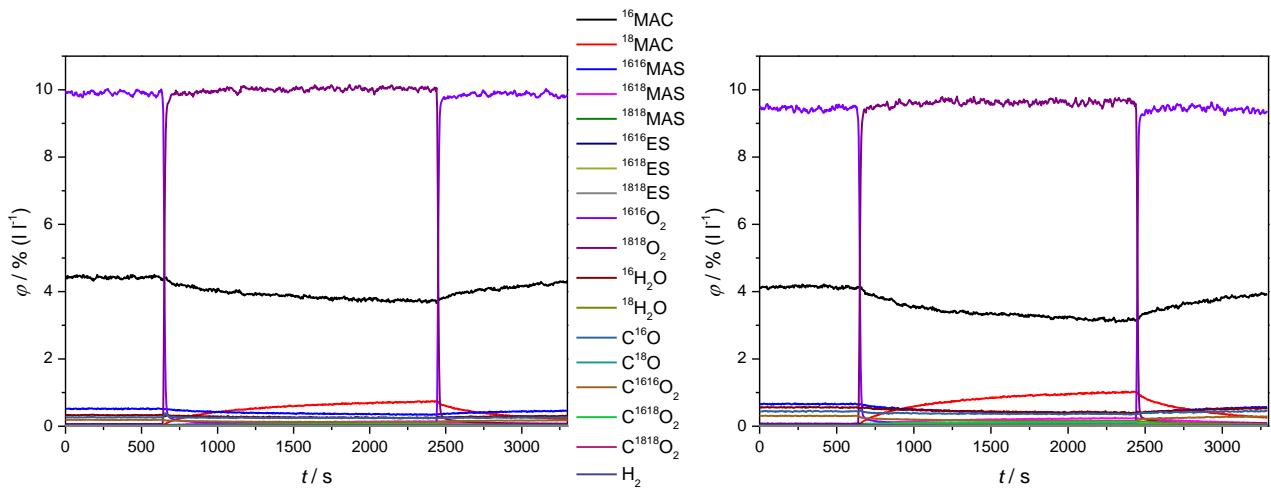


Abb. 11-17: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 320°C (links) und 330°C (rechts).

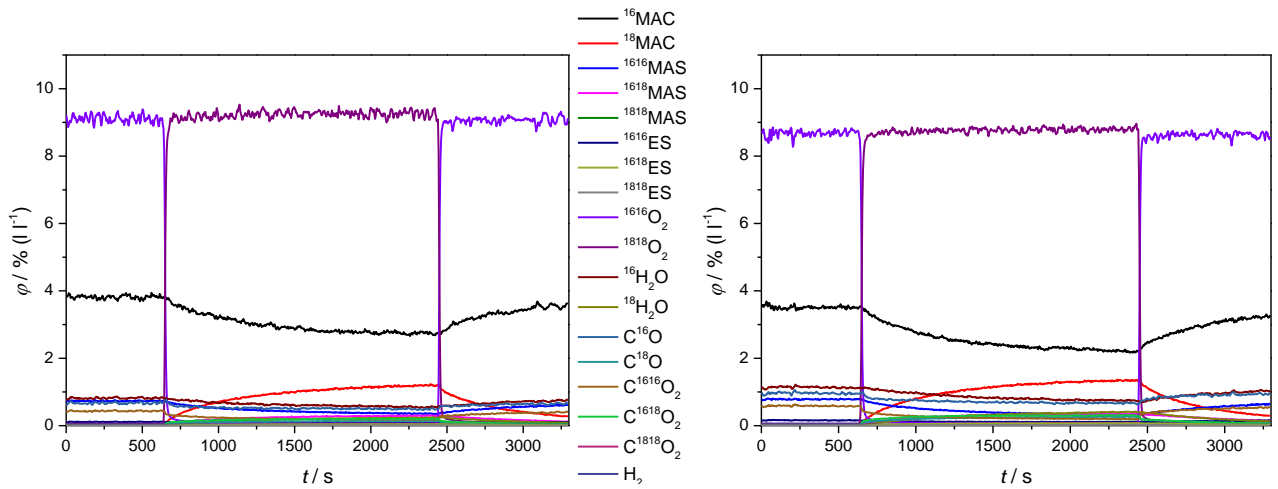


Abb. 11-18: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 335°C (links) und 340°C (rechts).

## 11.9.2 $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit MAC mit Wasserzusatz zur Gasphase

### 11.9.2.1 Konzentrationsverläufe am Modellkatalysator $\text{Cs}_1\text{HPA-2}$

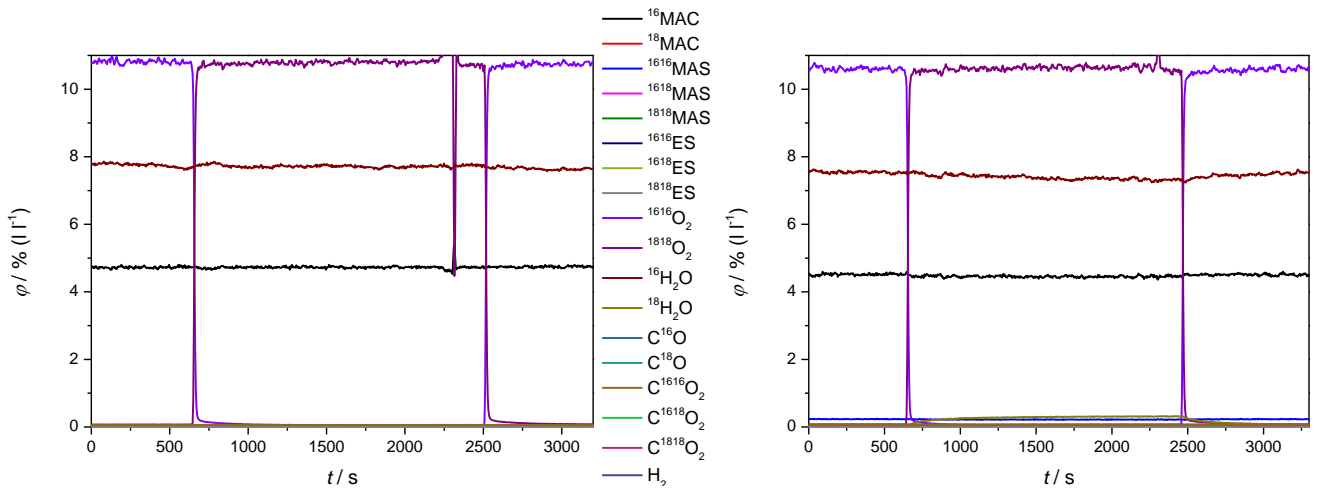


Abb. 11-19: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 150°C (links) und 275°C (rechts).

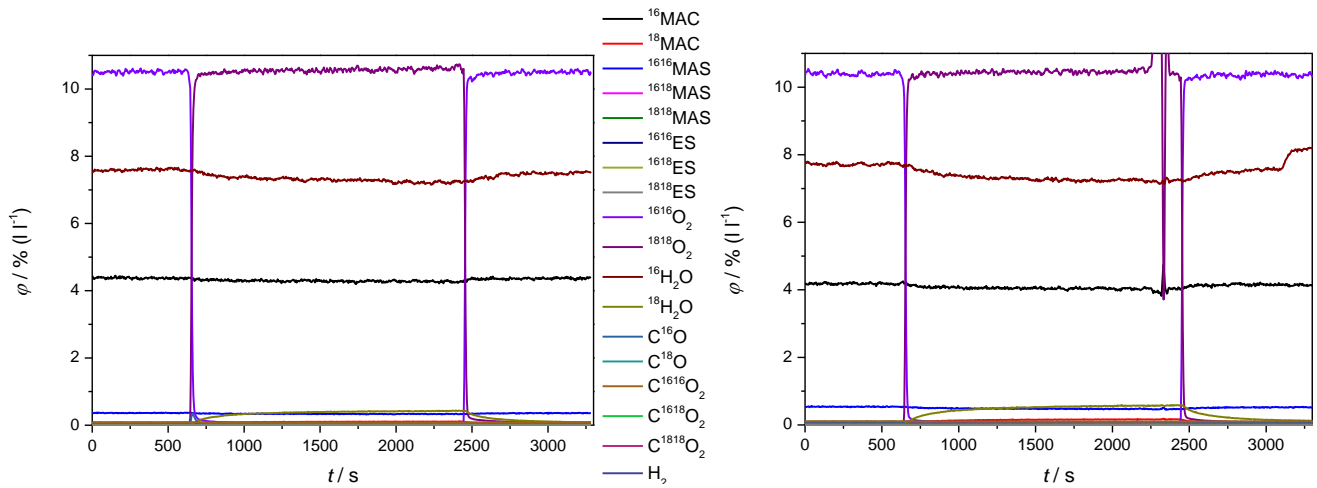


Abb. 11-20: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 290°C (links) und 305°C (rechts).

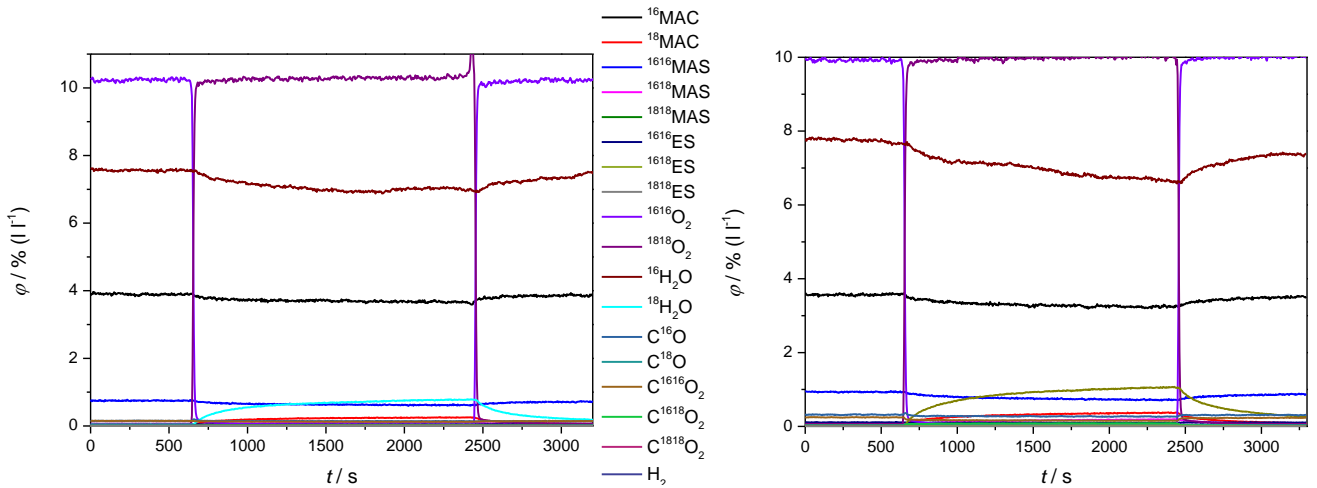


Abb. 11-21: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 320°C (links) und 335°C (rechts).

### 11.9.2.2 Konzentrationsverläufe am Modellkatalysator Cs<sub>2</sub>HPA-1

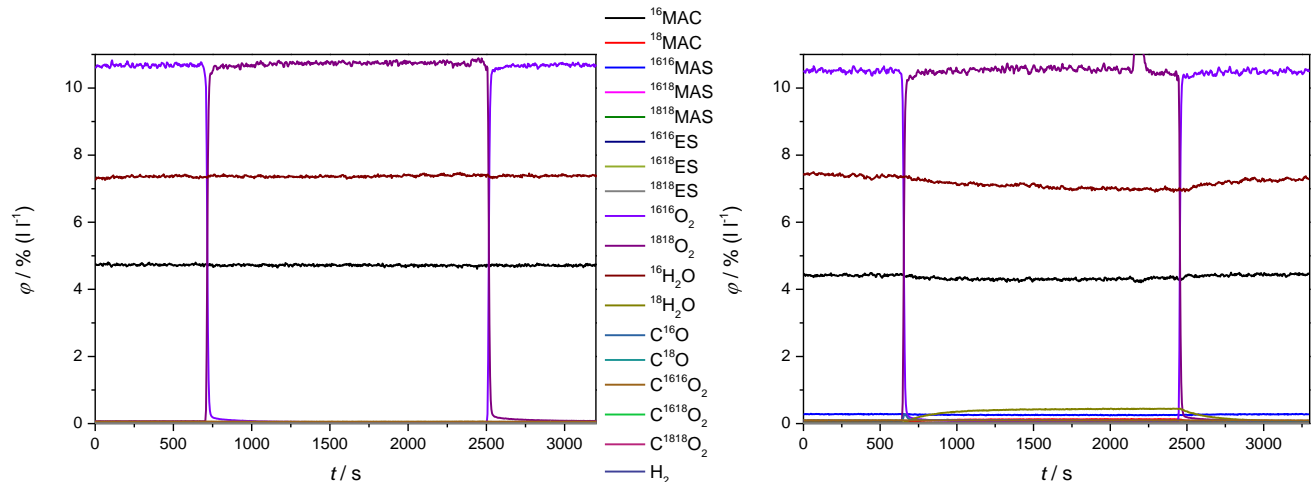


Abb. 11-22: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 150°C (links) und 275°C (rechts).

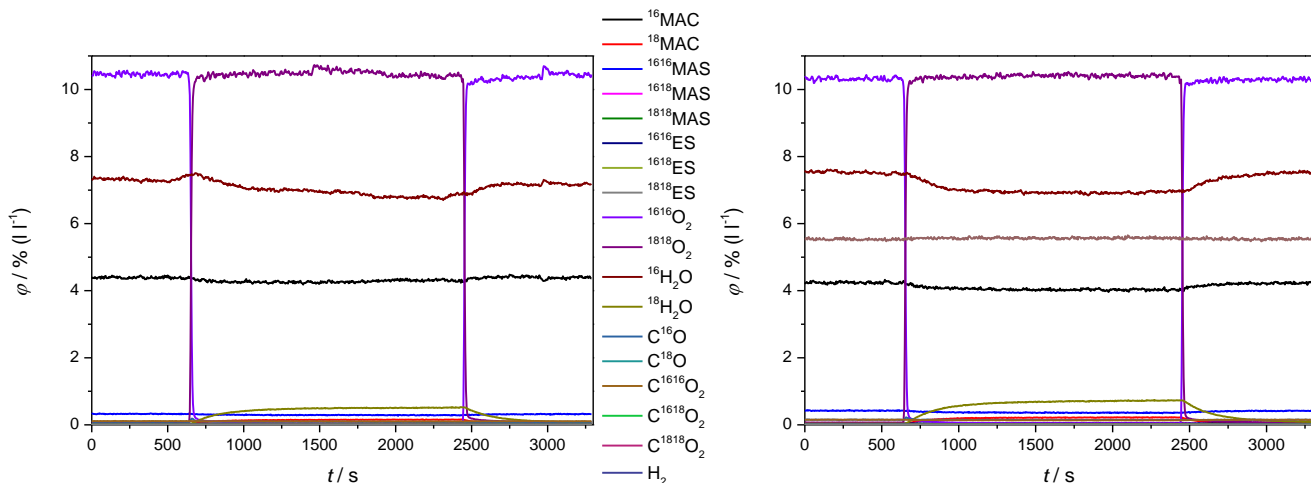


Abb. 11-23: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 280°C (links) und 290°C (rechts).

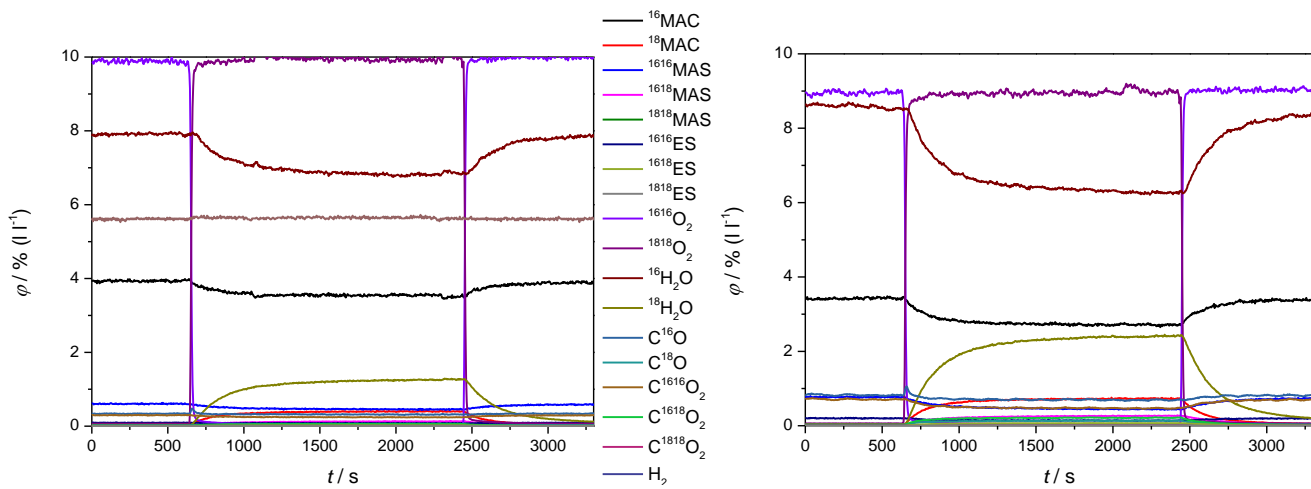


Abb. 11-24: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 305°C (links) und 320°C (rechts).

### 11.9.3 H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA mit MAC

#### 11.9.3.1 Konzentrationsverläufe am Modellkatalysator Cs<sub>1</sub>HPA-2

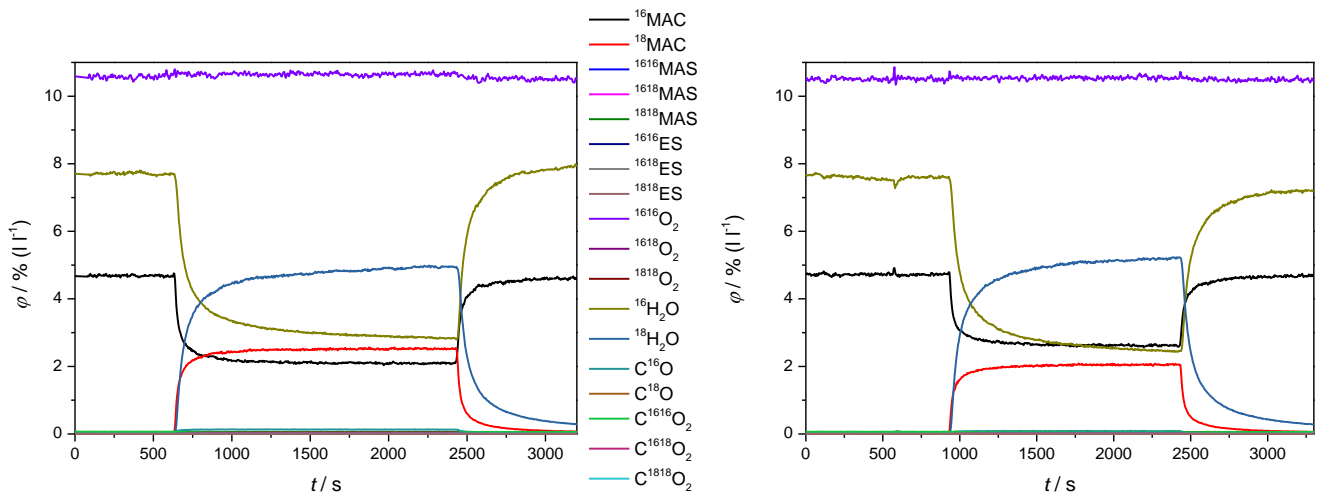


Abb. 11-25: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 125°C (links) und 150°C (rechts).

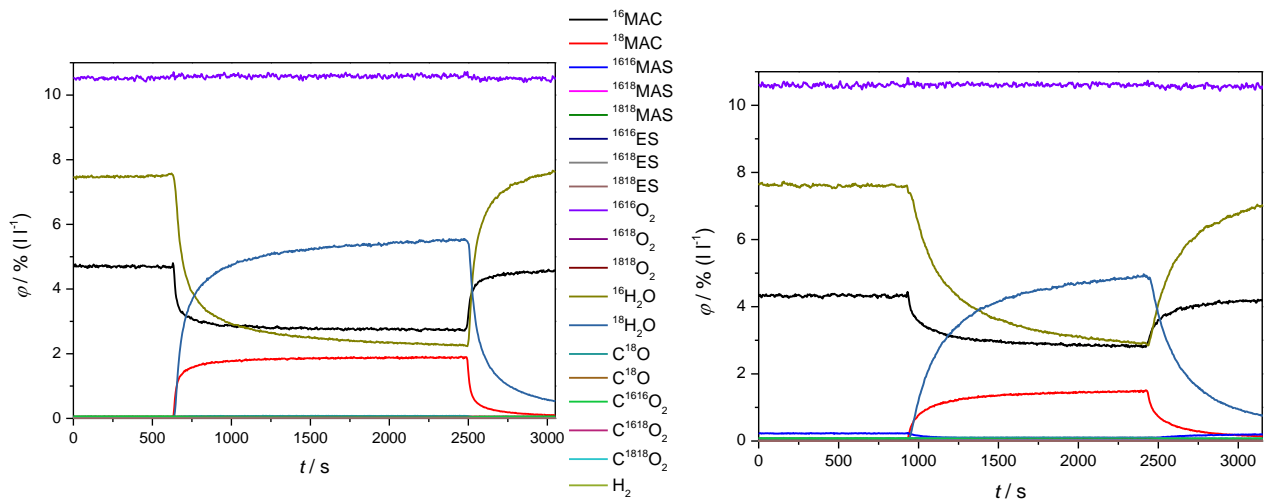


Abb. 11-26: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 175°C (links) und 275°C (rechts).

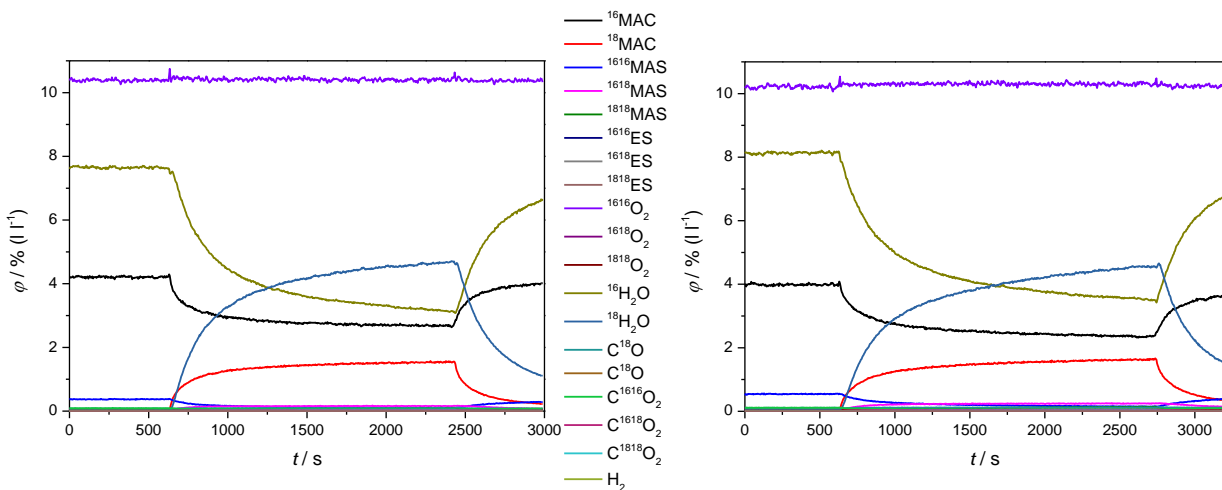


Abb. 11-27: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 290°C (links) und 305°C (rechts).

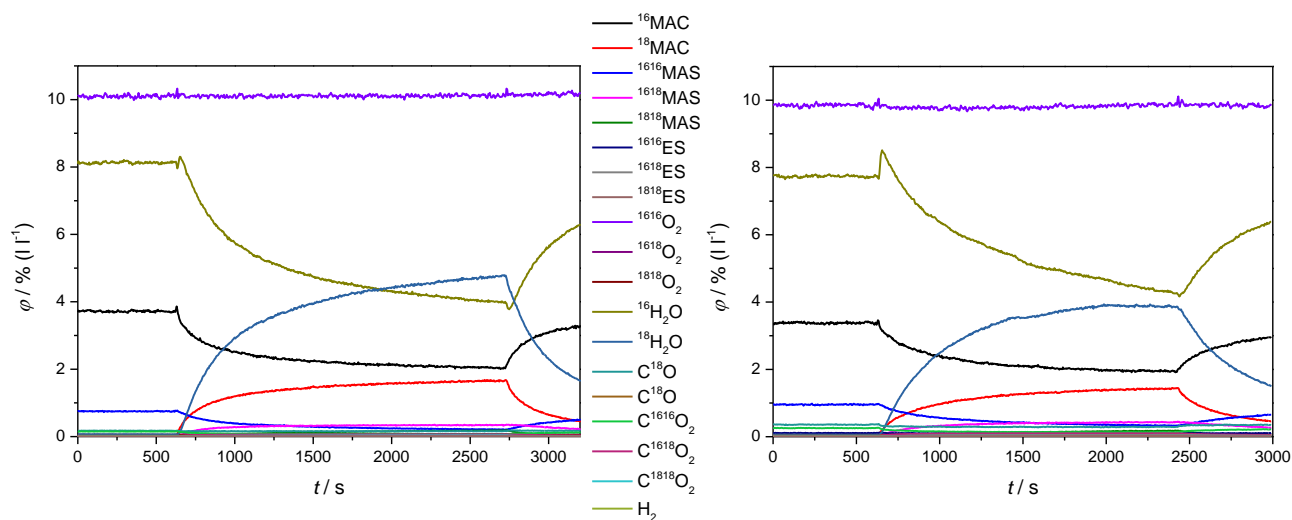


Abb. 11-28: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 320°C (links) und 335°C (rechts).

### 11.9.3.2 Konzentrationsverläufe am Modellkatalysator Cs<sub>2</sub>HPA-1

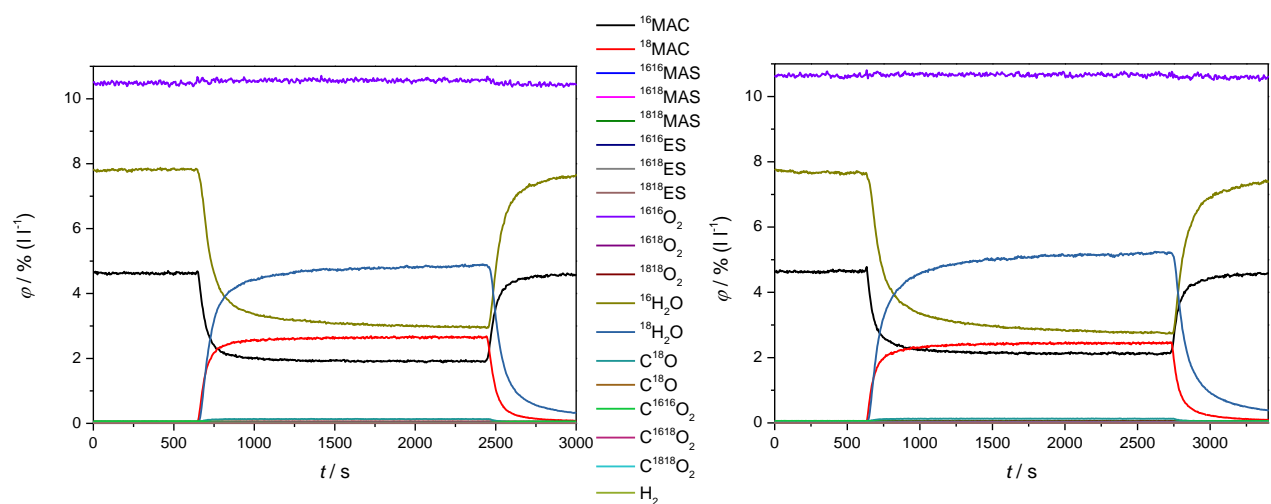


Abb. 11-29: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 125°C (links) und 150°C (rechts).

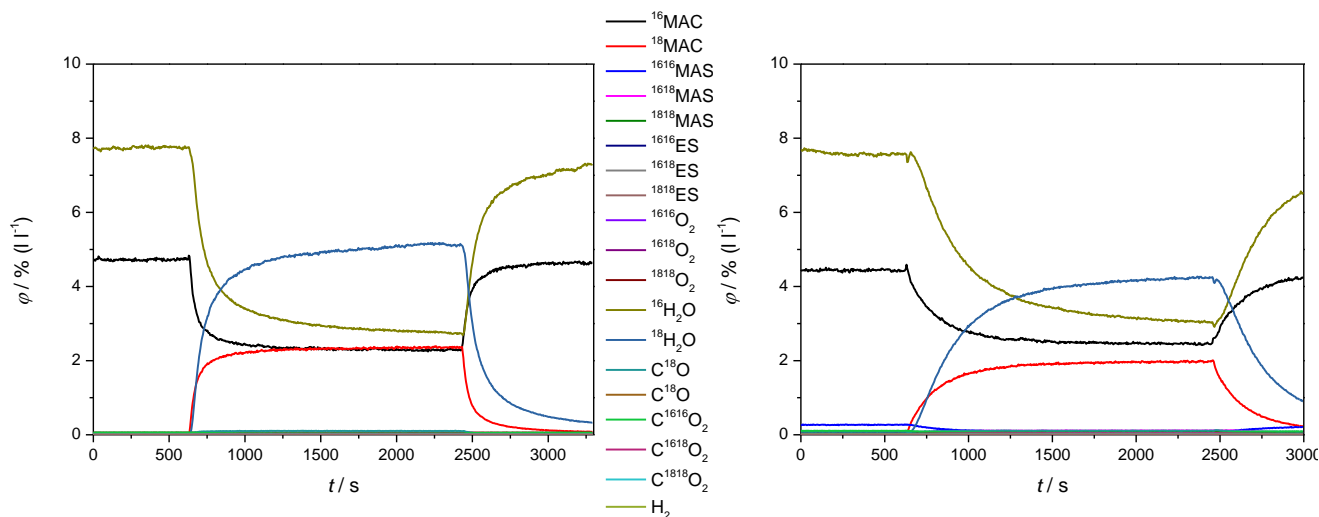


Abb. 11-30: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 175°C (links) und 275°C (rechts).

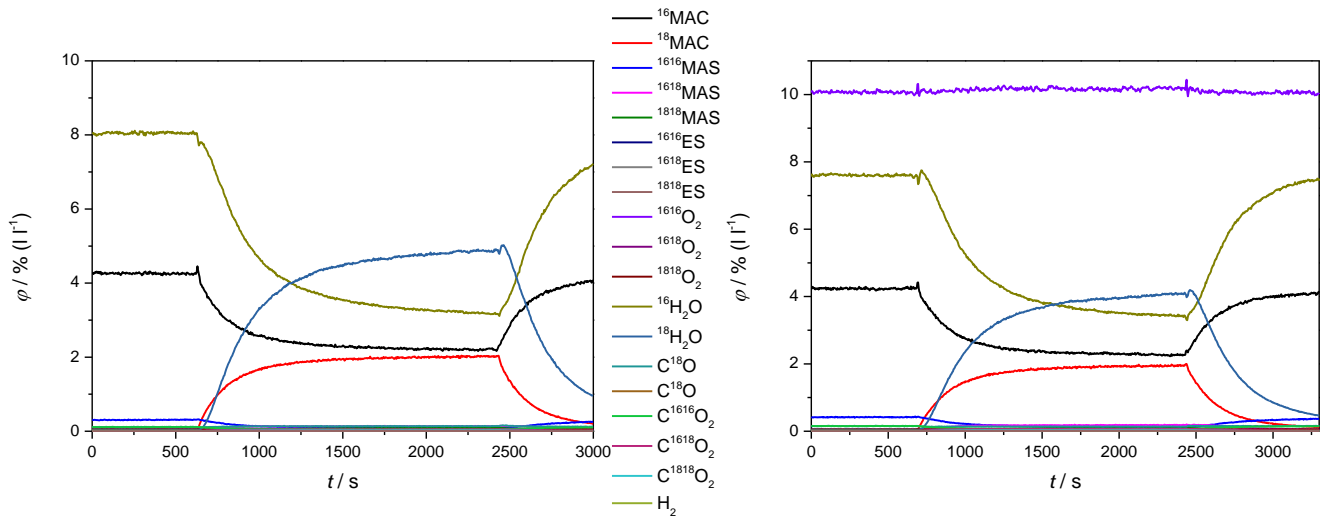


Abb. 11-31: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 280°C (links) und 290°C (rechts).

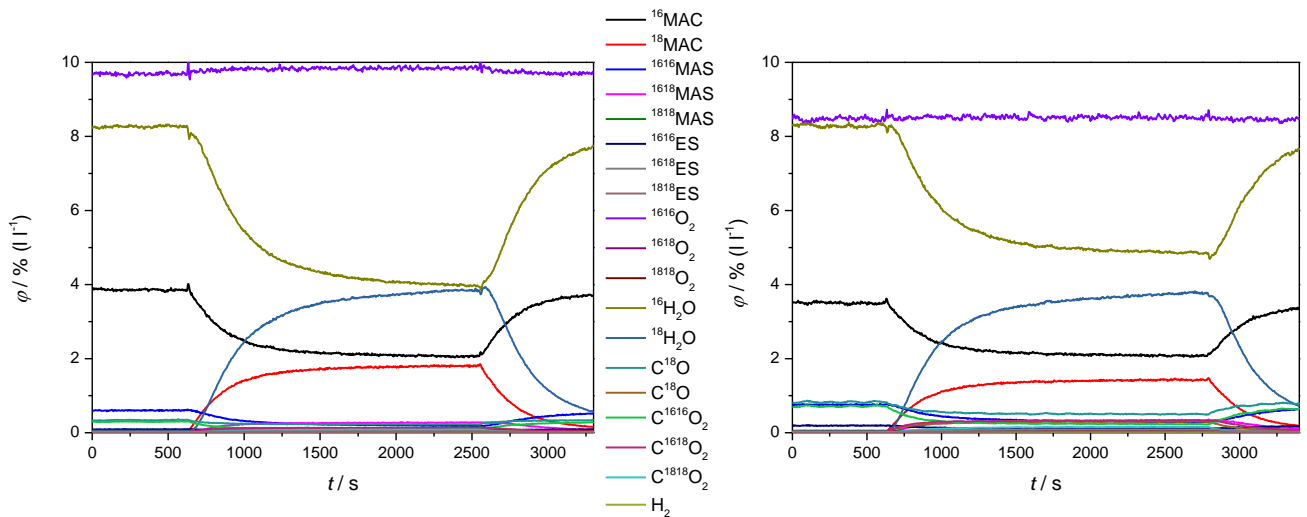


Abb. 11-32: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 305°C (links) und 320°C (rechts).

## 11.10 ACR-Messungen

### 11.10.1 ACR-MAC-ACR-Tauschexperiment

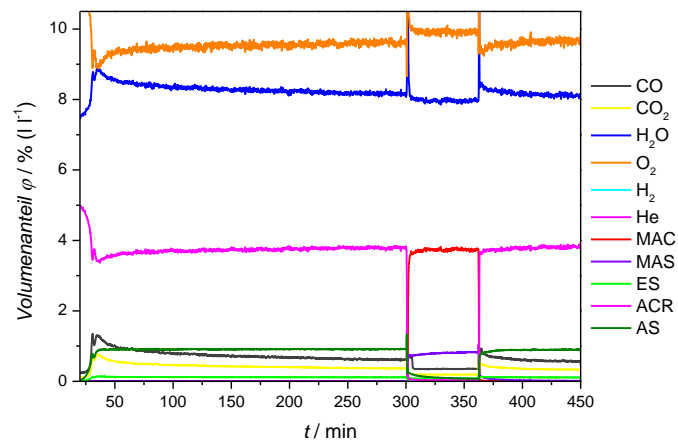


Abb. 11-33: Konzentrationsverläufe des gesamten Tauschexperiments mit Einfahrphase.

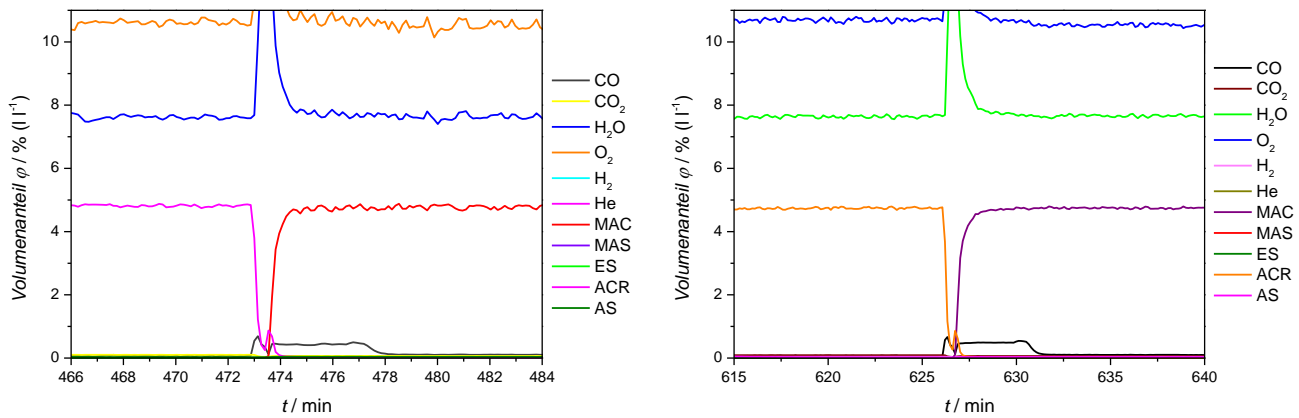


Abb. 11-34: Bypasssprung zum Tauschexperiment.

### 11.10.2 $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit ACR ohne Wasserzusatz zur Gasphase

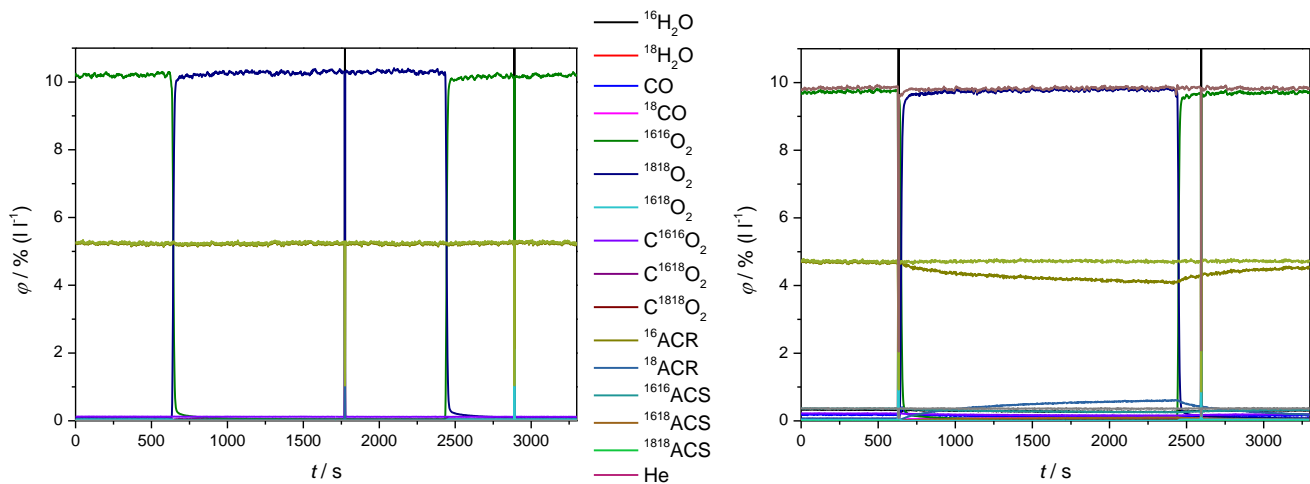


Abb. 11-35: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 175°C (links) und 305°C (rechts).

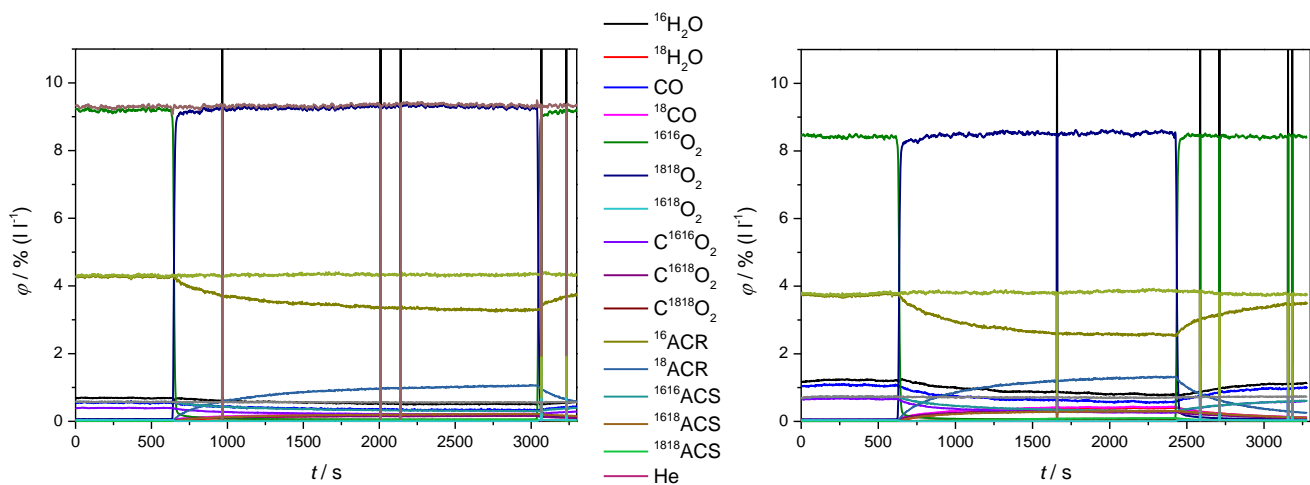
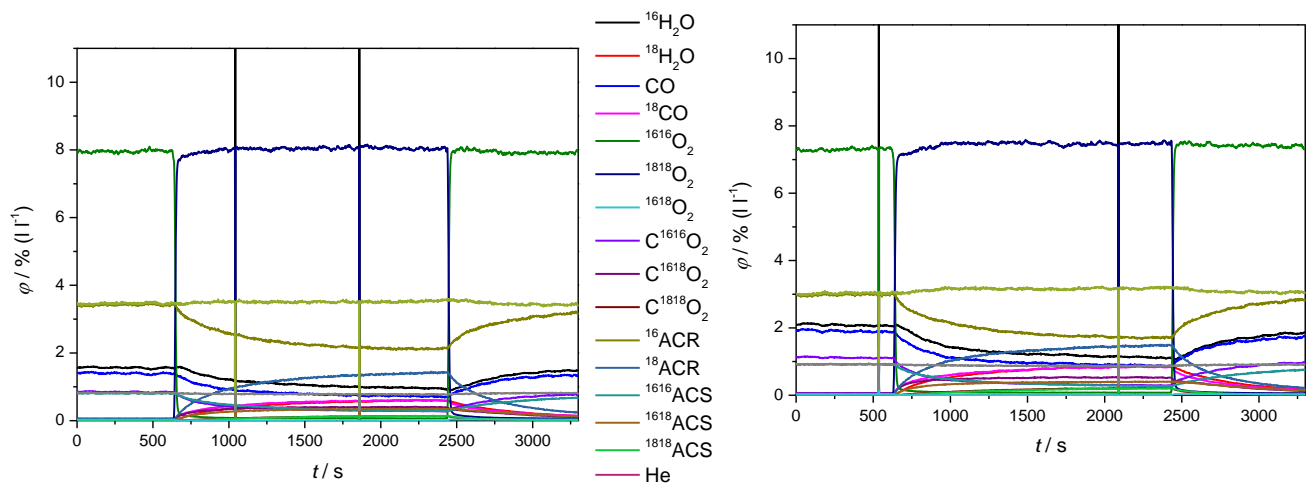


Abb. 11-36: : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 320°C (links) und 330°C (rechts).





**Abb. 11-37:** : Konzentrationsverläufe bei einer Reaktortemperatur von 335°C (links) und 340°C (rechts).



---

Nadine Dürr  
Karlstraße 8  
64665 Alsbach

28. August 2014

## **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Alsbach, den 28. August 2014

---

Dipl.-Ing. (FH) Nadine Dürr



---

Nadine Dürr  
Karlstraße 8  
64665 Alsbach

28. August 2014

## **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Alsbach, den 28. August 2014

---

Dipl.-Ing. (FH) Nadine Dürr

